

Analytik von Kontaminationen auf Siliciumoberflächen Möglichkeiten und Grenzen des VPD-Verfahrens

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich chemische und pharmazeutische Wissenschaften
der Johann Wolfgang Goethe-Universität
in Frankfurt am Main

von
Steffen Metz
aus Frankfurt am Main

Frankfurt am Main 2004
(DF1)

Vom Fachbereich Chemische und Pharmazeutische Wissenschaften (Fb14) der
Johann Wolfgang Goethe-Universität als Dissertation angenommen.

Dekan:	Prof. Dr. H. Schwalbe
1. Gutachter:	Prof. Dr. B.O. Kolbesen
2. Gutachter:	Prof. Dr. M.U. Schmidt
Tag der Disputation:	6.10.2004

Die Arbeiten zu der vorliegenden Dissertation wurden in der Zeit von Februar 1995 bis November 1999 am Institut der Anorganischen Chemie/ Analytischen Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt am Main unter der Betreuung von Herrn Prof. B.O. Kolbesen angefertigt.

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. B.O. Kolbesen, danke ich für die vielen Anregungen und Diskussionen während der Bearbeitung meines Themas. Darüber hinaus danke ich Herrn Prof. Kolbesen für den großzügigen persönlichen Freiraum während der Anfertigung dieser Arbeit und für die Möglichkeit zur Fortbildung auf zahlreichen Kongressen.

Der Firma Wacker Siltronic danke ich für die Bereitstellung der Siliciumscheiben.

Mein besonderer Dank gilt meinen Freunden und ehemaligen Kollegen Herrn Dr. M. Börner, Herrn Dr. G. Mainka, Herrn Dr. G. Kilian, Herrn Dr. A. Fester und Herrn Dr. H. Ochs für ihre Unterstützung, Anregungen und Diskussionsbereitschaft.

Frau H. Stelter, Frau C. Rittmeyer und Frau Dr. M. Mertens danke ich besonders für die stetige Hilfsbereitschaft und für die Durchführung der AAS- und TXRF EXTRA IIA-Messungen.

Herrn Dr. P. Rostam-Khani möchte ich für die Hilfe und Unterstützung bei allen computer-technischen Fragestellungen danken.

Weiterhin gilt mein Dank:

Herrn Dr. N. Münter und Herrn Dipl. Chem. N. Junghans für die AFM-Untersuchungen,

Frau Dr. S. Steinmeyer für die Durchführung der Wasserbestimmung nach Karl Fischer,

Herrn Dr. C. Angelkort und Frau D. Ceglarek für die Anfertigung der REM-Aufnahmen,

Frau U. Wild für die XPS-Messungen am Fritz Haber-Institut Berlin,

Frau E. Schaffert und Frau H. Rausch-Simunek für die Durchführung der verwaltungstechnischen Angelegenheiten,

Herrn Dr. M. Theisen und Herrn Dipl. Phys. P. Stenzel für ihre kritische Diskussionsbereitschaft und Unterstützung,

allen nicht namentlich erwähnten Mitarbeitern/innen, deren Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit und zum angenehmen Arbeitsklima beigetragen hat.

Mein besonderer Dank gilt meiner Freundin Anke für ihre große Geduld, ihr Verständnis und die Hilfeleistung in allen computertechnischen Angelegenheiten.

Inhaltsverzeichnis

Verwendete Abkürzungen	i
1. Einleitung	1
1.1 Das VPD-Verfahren	3
1.2 Historische Entwicklung des VPD-Verfahrens	3
1.3 Collecting Efficiency CE	4
1.4 Recovery Rate RR	5
1.5 Total Recovery Rate TRR	6
1.6 Das VPD-Verfahren in der Literatur	6
1.7 Chemie der verwendeten Droplet-Surface-Etching (DSE)-Lösungen	8
1.8 Ziele der Arbeit	10
2. Analytische Methoden	12
2.1 Totalreflexions-Röntgenfluoreszenz-Spektrometrie (TXRF)	12
2.2 Radiochemische Messmethoden	13
2.3 Photometrie	17
2.4 Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometrie (GF-AAS)	17
2.5 Raster-Kraft-Mikroskopie (AFM)	19
3. Experimenteller Teil	20
3.1 Probenmaterial	20
3.2 Allgemeine Probenvorbereitung	20
3.3 Probenreinigung	21
4. Untersuchungen von Mangan-kontaminierten Siliciumoberflächen mittels TXRF und VPD-TXRF/AAS.....	23
4.1 Kontamination aus SC1-Lösungen	23
4.2 Kontamination aus wässrigen Lösungen	36
4.3 Kontamination durch Aufbringen definierter Manganmengen	39

4.4	Bestimmung der Wiederfindungsrate von TXRF und AAS am Beispiel Mangan und Eisen	41
4.5	Desorptionsversuche von Mn-kontaminierten Siliciumscheiben	45
4.6	Berechnete Nachweisgrenzen für TXRF- und VPD-TXRF-Analysen	48
4.7	Winkelabhängige TXRF-Messungen	51
4.8	Diskussion	62
5.	Vergleich zwischen radiochemischen Messmethoden und TXRF	67
5.1	Kalibrierung	67
5.2	Auswertung	68
5.3	Probenpräparation	69
5.4	Vergleich zwischen direkter TXRF/ β -Messung am Beispiel Mangan und Eisen	69
5.5	Bestimmung der Collecting Efficiency mittels γ/β -Analyse	70
5.6	Collecting Efficiency in Abhängigkeit von der Ausgangsbelegung	72
5.7	Vergleich der TRR-Werte zwischen γ -Messung und TXRF-Analyse	73
5.8	Probenpräparation durch Aufbringen definierter Mn-Mengen	74
5.9	Diskussion	75
6.	Siliciumbestimmung	82
6.1	Photometrische Siliciumbestimmung	82
6.2	AFM-Studien	102
6.3	Einfluss der Temperatur und der relativen Luftfeuchtigkeit auf die Ätzgeschwindigkeit	107
6.4	pH-Wert auf der Siliciumoberfläche nach dem Ätzprozess im VPD-Reaktor	108
6.5	Siliciummenge im DSE-Tropfen nach dem Eintrocknen	109

6.6	Siliciumbestimmung mit GF-AAS	112
6.7	Diskussion	115
7.	Zusammenfassung	124

Anhang A-P

Literaturverzeichnis

Verwendete Abkürzungen

A	Fläche
Å	Ångström [10^{-10} m]
AAS	Atomic-Absorption-Spectrometry
Abb.	Abbildung
AFM	Atomic Force Microscopy
bzw.	beziehungsweise
C	Celsius
ca.	circa
CE	Collecting Efficiency (Einsammelrate)
cps	counts per second
CTA	charge transfer Komplex
d. h.	das heißt
DI	deionisiert
DRAM	Dynamic Random Access Memory
DSE	Droplet Surface Etching
eV	Elektronenvolt
EDX	Energy Dispersive X-Ray
GF-AAS	Graphite Furnace - Atomic Absorption Spectrometry
Glg.	Gleichung
h	Höhe
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry
IR	Infrarot
min	Minute
mL	Milliliter
ng	Nanogramm [10^{-9} g]
ppb	parts per billion
ppbw	parts per billion by weight
ppm	parts per million
ppmw	parts per million by weight
r	Radius
RCA	Lam Research Corporation, Advanced Research Center, San Diego, California 92126
REM	Raster Elektronen Mikroskop

RMS	Root Mean Square
RR	Recovery Rate (Wiederfindungsrate)
SC1(2)	Standard Clean 1
$t_{[ox]}$	Oxiddicke
Tab.	Tabelle
TRR	Total Recovery Rate (Totale Wiederfindungsrate)
TXRF	Total Reflection X-Ray Fluorescence
μL	Mikroliter
V	Volumen
VLSI	Very Large Scale Integration
VPD	Vapour Phase Decomposition
XPS	X-Ray Photoelectron Spectrometry
z. B.	zum Beispiel

Kapitel 1

Einleitung

In den vergangenen Jahrzehnten hat die Elektronik in nahezu alle Lebensbereiche Einzug gehalten. Durch Miniaturisierung und Integration elektronischer Bauelemente ist schließlich die Mikroelektronik entstanden. Im Laufe der letzten 60 Jahre erfolgte eine Verkleinerung der elektronischen Basis-Funktionen um den Faktor 10^5 . Heutzutage ermöglicht die Mikroelektronik die millionenfache Integration elektronischer Funktionen auf einem Chip von etwa 50 mm^2 . Maßgebend für diesen Fortschritt sind die Halbleitereigenschaften des verwendeten Grundmaterials, u.a. einkristallines Silicium, und die dem Anwendungsfall entsprechende Dotierbarkeit.

Silicium ist als Rohstoff nahezu unbegrenzt verfügbar, da 27 Gewichtsprozent der Erdkruste aus Silicium in Form chemischer Verbindungen z. B. Quarz und Silikaten bestehen. Andere Gründe, die den Einsatz des Siliciums in der Halbleiterindustrie begünstigen, sind die Herstellung in hoher Reinheit und die Möglichkeit zur Produktion in großtechnischem Maßstab ^[1].

In den vergangenen 30 Jahren entwickelte sich der Durchmesser der Siliciumscheiben nahezu kontinuierlich von 50 mm auf 300 mm. Im Durchschnitt erfolgte alle vier Jahre ein 'Ein-Zoll-Sprung'. Treibende Kraft für diese Entwicklung war immer die Notwendigkeit zur höheren Produktivität, d.h. zur Kostenreduzierung pro Einheit hergestellter elektronischer Bauelemente. Für die höchstintegrierten Schaltkreise werden auch weiterhin größere Siliciumflächen pro Chip gefordert. Dies ist in Tabelle 1 verdeutlicht.

Speicher-Chip	Bits/mm ²	Chip-Fläche [mm ²]
64 Kilobit	3200	20
256 Kilobit	6400	40
1 Megabit	20000	50
4 Megabit	40000	90
16 Megabit	123000	130
64 Megabit	337000	190
256 Megabit	ca. 1 Million	285

Tab.1: Steigende Integration elektronischer Bauelemente auf größer werdenden Chip-Flächen^[5].

In der heutigen Zeit werden 300 mm Wafer hergestellt. Dem Trend zufolge wird die großtechnische Produktion der nächstgrößeren Generation von Siliciumscheiben mit einem Durchmesser von 450 mm im Jahre 2013 beginnen ^[143].

Die zunehmenden Anforderungen im Hinblick auf höhere Integrationsdichten der elektronischen Bauelemente erfordern eine immer größere Perfektion der Reinst-Siliciumherstellung, steigende Qualitätsanforderungen an Prozesschemikalien und an die Prozessführung selbst. Insbesondere metallische Kontaminationen führen zu einer erheblichen Verminderung der Produktionsausbeuten (Yield) ^[2]. Die durch die einzelnen Fertigungsschritte verursachten Verunreinigungen der Übergangsmetalle liegen teilweise im

Bereich von 10^{12} - 10^{13} Atomen/cm² [4]. Die Anforderungen, die zur Produktion eines 1 Gbit DRAM (dynamic random access memory) gestellt werden, liegen jedoch bei 10^8 Atomen/cm². Etwa 10^{15} Silicium-Atome belegen die Fläche von einem Quadratcentimeter auf einer Siliciumscheibe, d.h. das Verhältnis der Verunreinigungen zur Zahl der Siliciumatome/cm² liegt bei 100 ppbw. Auf ein Fremdatom kommen somit 10 Millionen Siliciumatome.

Auch die Anwesenheit von kleinsten Partikeln kann zu einer Beeinträchtigung der Bauelemente und somit zur Verschlechterung der Produktionsausbeuten führen. Negative Effekte, die durch Kontamination entstehen, sind z. B. Leckströme an p-n-Übergängen, Absenkung der Durchbruchspannung an Gate-Oxiden oder eine allgemeine Verschlechterung der Trägerlebenszeit [3].

Mit den stetig ansteigenden Anforderungen an das Halbleitermaterial, den Kontaminationsgrad durch Fremdatome zu verringern, muss auch die Empfindlichkeit der instrumentellen Analytik Schritt halten. Analyseverfahren wie beispielsweise 'direkte' Totalreflexions-Röntgenfluoreszenz-Spektrometrie (Kap. 2.1) sind mit Nachweisgrenzen von 10^{10} Atome/cm² nicht mehr in der Lage, den in der Halbleiterindustrie erforderlichen Maßstäben gerecht zu werden [8]. Die benötigten Nachweisgrenzen zur Detektion der Metalloberflächenbelegungen werden nicht mehr erreicht.

Konzentriert man dagegen die Oberflächenverunreinigungen der gesamten Siliciumscheibe in einem Tropfen, verbessern sich die Empfindlichkeiten um mehrere Größenordnungen [8]. Dadurch verringern sich die Nachweisgrenzen auf 10^9 - 10^7 Atome/cm². Dabei ist die Verbesserung der Nachweisgrenzen von dem Scheibendurchmesser abhängig. Dieses zeigt die nachfolgende Tabelle. Die Nachweisgrenzen sind stark elementabhängig [9].

Durchmesser der Siliciumscheiben [mm]	Fläche des Wafers [cm ²]	VPD-TXRF-Detektionsgrenze [Atome/cm ²]
100	78,2	$< 10^9$
125	122,2	10^8
150	176,0	10^8
200	313,0	$< 10^8$
300	707,0	$< 10^8$

Tab.1.2: VPD-TXRF Detektionsgrenzen in Abhängigkeit des Scheibendurchmessers.

Analytische Methoden, die sich zum Nachweis der zuvor genannten Verunreinigungen eignen, sind neben der Totalreflexions-Röntgenfluoreszenz-Spektrometrie (TXRF) auch Graphitrohr-Atomabsorptions-Spektrometrie (GF-AAS) [138] oder Inductively-Coupled-Plasma Massen-Spektrometrie (ICP-MS) [138] in Kombination mit Vapour-Phase-Decomposition (VPD) [6, 140].

1.1 Das VPD-Verfahren

Vapour-Phase-Decomposition (VPD) ist ein Verfahren, bei welchem thermische, chemische oder native Oxide auf Siliciumscheiben durch HF-Dampf entsprechend nachfolgender Gleichung geätzt werden ^[7].



Während des Prozesses 'löst' sich das Oxid auf. Sämtliche Verunreinigungen, die sich auf oder in der SiO₂-Schicht befinden, können anschließend durch Abscannen der Oberfläche mit einem Tropfen, dem sogenannten Droplet-Surface-Etching (DSE)-Tropfen, eingesammelt werden. Der Abrollvorgang ist durchführbar, da die Siliciumoberfläche nach dem Ätzen im VPD-Reaktor hydrophobe Eigenschaften aufweist ^[7].

1.2 Historische Entwicklung des VPD-Verfahrens

Das VPD-Verfahren wurde erstmals 1984 in der Literatur beschrieben ^[10]. Es diente ursprünglich für die Bestimmung von Metallverunreinigungen in thermischen Oxiden oder auf reinem Silicium und wurde in Kombination mit Atom-Absorptions-Spektrometrie (VPD-AAS) angewendet. Shimazaki et al. nutzten einen VPD-Reaktor, in dem die Siliciumscheiben vertikal angeordnet waren. Das Kondensat, welches sich durch den Ätzvorgang von thermischen Oxiden bildete, wurde in Gefäßen aufgefangen und anschließend die Metallverunreinigungen mittels AAS gemessen ^[10]. So konnten die Kontaminationen auf der Vorder- und Rückseite der Siliciumscheiben bestimmt werden.

Für VPD-TXRF wurde eine horizontale Anordnung der Wafer während der SiO₂-Zersetzung 1988 realisiert ^[11]. So konnten erstmals gezielt nur die Metallverunreinigungen der Siliciumoberfläche gemessen werden. Bei thermischen Oxiden sammelt sich das entstehende Kondensat sichtbar auf der Siliciumscheibe. Löst man dagegen die SiO₂-Schicht von chemischen Oxiden durch HF-Dampf auf, bildet sich auf der Siliciumoberfläche kein sichtbarer Kondensationstropfen. Durch Abscannen der Oberfläche mit einem zusätzlich aufgetragenen Wassertropfen werden die Verunreinigungen aufkonzentriert und nach einem Eintrocknungsprozess auf der Siliciumoberfläche mit TXRF analysiert ^[11, 12].

Heutzutage ist VPD ein routinemäßig angewendetes und etabliertes Verfahren, das die Nachweisgrenzen von 'direkter TXRF' von 10¹⁰ Atome/cm² um mehrere Größenordnungen verbessert ^[13, 14].

Wie hoch die Einsammeleffizienz der verschiedenen Elemente ist, hängt von deren Wechselwirkung mit der Siliciumoberfläche ab und wird durch den Begriff 'Collecting Efficiency' umschrieben (Kap. 1.3).

Nach dem Einsammeln der Verunreinigungen besteht die Möglichkeit, den Tropfen zu teilen und auch anderen Analysemethoden zur Verfügung zu stellen (Kap. 4.1.9.1). Häufig angewandte Methoden in Kombination mit VPD sind beispielsweise Graphitrohr-AAS oder ICP-MS ^[15].

Um noch bessere Nachweisempfindlichkeiten für VPD-TXRF zu erlangen, setzt man auch Synchrotronstrahlung ^[130] als Anregungsquelle ein. Dabei liegen die Detektionsgrenzen

deutlich unterhalb von 10^8 Atomen/cm² [16]. Hierbei wirken sich die Untergrundverunreinigungen von deionisiertem Wasser (DI-H₂O) und von den Chemikalien limitierend auf die Nachweisgrenzen aus. Theoretisch wäre eine Nachweisgrenze von 10^5 Atomen/cm² erreichbar. Diese als VPD-SR-TXRF bekannte Methode kann allerdings aufgrund örtlicher und finanzieller Beschränkungen nicht routinemäßig eingesetzt werden.

Automatische VPD-Anlagen erleichtern heutzutage die Aufkonzentrierung der Oberflächenverunreinigungen. Das WSPS (wafer surface preparation system) ist in der Lage die drei wesentlichen Schritte des VPD-Verfahrens - Ätzen der Oxidschicht, Abrollprozess und Eintrocknen des VPD-Tropfens - vollautomatisch durchzuführen [15]. Der Tropfen kann auch nach dem Abrollen geteilt und beispielsweise AAS zur Verfügung gestellt werden. Insbesondere der automatisierte Abrollprozess gewinnt mit ansteigendem Scheibendurchmesser an Bedeutung. Ein manuelles Abrollen ist für 300 mm Scheiben nicht mehr realisierbar.

1.3 Collecting Efficiency CE

Die Collecting Efficiency CE stellt im Zusammenhang mit dem VPD-Verfahren eine wichtige Größe dar und wird in der Literatur folgendermaßen definiert [17]:

$$CE = \frac{Q_r \times 100\%}{Q_d} \quad (\text{Glg.1.2})$$

Q_d [Atome/cm²]: Durchschnittswert der Oberflächenbelegung durch direkte (straight) TXRF-Messung, bestimmt vor VPD

Q_r [Atome/cm²]: durch Messung des VPD-Rückstandes bestimmte Elementkonzentration

Hierzu wird die Ausgangsbelegung der Elemente durch eine direkte TXRF-Messung bestimmt. Zum Vergleich und zur Kontrolle bestimmt man die Ausgangsbelegung auch mittels RBS (Rutherford Backscattering) [18]. Nach dem VPD-Verfahren werden die in einem Punkt aufkonzentrierten Kontaminationen mit TXRF gemessen und durch den Aufkonzentrierungsfaktor geteilt. Dieser Faktor ergibt sich aus der Fläche der Siliciumscheiben. Dabei bestimmt die Fläche der Siliciumscheiben den Empfindlichkeitsgewinn von VPD-TXRF gegenüber der direkten TXRF-Messung. Der Quotient aus der durch VPD-TXRF ermittelten Elementkonzentration und der direkten TXRF-Messung ergibt die Collecting Efficiency. Um die Einsammelraten der Elemente bestimmen zu können, werden die Siliciumscheiben absichtlich mit Metallen verunreinigt. Der Kontaminationsgrad der Elemente ist dabei so gewählt, dass die Oberflächenbelegungen mit direkter TXRF gemessen werden können. Ob sich noch Kontaminationen nach dem Abscannen auf der Oberfläche befinden, wird durch eine anschließende Messung der abgerollten Scheibe festgestellt. Da die Elementkonzentrationen auf der Oberfläche nach dem Abrollen oftmals unterhalb der Nachweisgrenze von TXRF liegen, müssen empfindlichere Analysemethoden eingesetzt werden. Dafür geeignet ist beispielsweise die Radiochemie [19,20].

Die Collecting Efficiencies der Elemente liegen oftmals deutlich unter 100 %. Abgesehen von den chemischen Ursachen, welche die Quantität der Aufkonzentrierung beeinträchtigen,

kommen dafür beispielsweise Massenabsorptionseffekte durch den VPD-TXRF-Rückstand in Frage^[22]. Trotz einem erfolgreichen Einsammelprozess von nahezu 100 % führen diese Effekte entsprechend Gleichung 1.2 zu einer deutlich niedrigeren Collecting Efficiency.

Wie in der vorliegenden Arbeit gezeigt werden konnte, führt eine ungenaue Bestimmung der Ausgangsbelegung durch TXRF ebenfalls zu einer verfälschten Collecting Efficiency. Deshalb ist es ratsam, die Einsammelraten der Elemente durch den Vergleich mehrerer, unabhängig voneinander agierender Analysemethoden zu untersuchen.

Da die Collecting Efficiency nach Gleichung 1.2 von vielen Parametern beeinflusst werden kann, erscheint es sinnvoll, diesen Begriff wirklich nur auf die 'Einsammeleffizienz' des Abrollprozesses zu beziehen. Um möglicherweise auftretende Absorptionseffekte durch den VPD-Rückstand oder auch andere physikalische Effekte zu berücksichtigen, wird im folgenden Unterkapitel eine neue Größe eingeführt, die Recovery Rate RR^[12, 21].

Für die Collecting Efficiency ergibt sich daraus folgende Vereinfachung:

Sammelt man während des Abrollprozesses die Kontaminationen zu 90 % ein, beträgt auch die Collecting Efficiency 90 %. Ob man die Elemente letztendlich zu 100 % einsammelt, hängt einerseits von der Abrolllösung selbst und andererseits von den Eigenschaften des Elements ab.

1.4 Recovery Rate RR

Wie bereits erwähnt, können hohe Elementkonzentrationen im VPD-Rückstand zu Massenabsorptionseffekten führen. In der Literatur findet man zu diesem Thema unterschiedliche Angaben. Beispielsweise wird beschrieben, dass diese Effekte bereits ab 10^{14} Metall-Atomen auftreten können. Insbesondere TXRF-Messungen werden durch die VPD-Matrix stark beeinflusst^[22]. Andere Autoren weisen darauf hin, dass Zn-Kontaminationen von 10^{15} Atomen noch zuverlässig mit TXRF quantifiziert werden^[23].

Treten Massenabsorptionseffekte durch den VPD-Rückstand in Erscheinung, kommt es zu einem Minderbefund des Analyten. Im konkreten Beispiel könnte dies bedeuten, dass in einem eingetrockneten Rückstand, welcher nachweislich 10^{14} Mn-Atome/cm² enthält, nur beispielsweise 7×10^{13} Mn-Atome/cm² mittels TXRF detektiert werden. Dies entspräche einer Recovery Rate von 70 %. Neben den Metallverunreinigungen findet sich auch Si aus der geätzten SiO₂-Schicht im eingetrockneten VPD-Rückstand wieder^[24].

Dagegen stimmen Collecting Efficiency und Recovery Rate bei TXRF-Messungen überein, wenn keine Massenabsorptionseffekte oder andere störende Phänomene stattfinden, welche die Messung negativ beeinflussen. Diese können z.B. sogenannte spurious peaks sein^[25].

Beispielweise wird beobachtet, dass sich Kupfer während des Trocknungsprozesses auf der hydrophoben Siliciumscheibe über eine breite Fläche verteilt, welche größer als die eigentliche Detektionsfläche der TXRF ist. Die empfindliche Detektionsfläche weist einen Durchmesser von 8 mm auf. Wenn die eingetrockneten VPD-TXRF-Rückstände 8 mm Strahlfleck übersteigen, verringert sich dementsprechend auch die Wiederfindungsrate^[26].

Bestimmt man die Collecting Efficiencies mit AAS^[27], treten Effekte wie Massenabsorption oder andere störende Faktoren nicht in Erscheinung. Sowohl die leichten Metalle als auch die Übergangsmetalle können mit AAS problemlos gemessen werden.

1.5 Total Recovery Rate TRR

Die Total Recovery Rate TRR ist das Produkt aus Collecting Efficiency CE und Recovery Rate RR.

$$\text{TRR} = \text{CE} \times \text{RR} \quad (\text{Glg 1.3})$$

1.6 VPD-Verfahren in der Literatur

In dem vorliegenden Unterkapitel wird ein kurzer Einblick in die Problematik des VPD-Verfahrens gewährt.

Insbesondere die 3d Übergangsmetalle Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn und die Leichtmetalle Na, Al, K, Ca wirken sich negativ auf die Funktion der Bauelemente aus ^[28-34]. Deshalb ist es in der Halbleiterindustrie von Bedeutung, den Kontaminationslevel dieser Metalle zuverlässig und vor allem reproduzierbar bestimmen zu können ^[35]. Voraussetzung dafür ist ein funktionierendes VPD-Verfahren und eine sich anschließende leistungsstarke Analytik.

Insbesondere Kupfer nimmt bezüglich der Collecting Efficiency eine Sonderstellung ein. Aufgrund des edlen Charakters kommt es beispielsweise in verdünnten HF-Lösungen auf der hydrophoben, oxidfreien Siliciumscheibe zur reduktiven Abscheidung des Kupfers ^[36-38]. Wird das Kupfer beispielsweise nach einem VPD-Experiment mit Wasser eingesammelt, beträgt die Collecting Efficiency nur 5-10 % ^[23,31]. Im Fall des Kupfers ist es erforderlich, Einsammelösungen mit hohen H₂O₂-Konzentrationen zu verwenden. So wird das Kupfer in Lösung gehalten und liegt dadurch in einer einsammelbaren Form vor. Um den hydrophoben Charakter der Siliciooberfläche zu bewahren, enthält der DSE-Tropfen neben H₂O₂ auch hohe Mengen an HF. Mit Abrolllösungen, die aus einem Teil HF und 5 Teilen H₂O₂ zusammengesetzt sind, werden nahezu 100 % des Kupfers eingesammelt ^[26]. Einsammelraten von 45 % erhält man auch, wenn anstelle von Wasserstoffperoxid HNO₃ genutzt wird ^[26]. Die Collecting Efficiency des Kupfers ist außerdem von der Präparationsart abhängig. Kupfer ließ sich am effektivsten einsammeln, wenn es aus einer verdünnten HF-Lösung kontaminiert wurde ^[26].

Entsprechend den Redoxpotentialen sollten auch andere Metallkationen wie beispielsweise Mn²⁺, Fe³⁺ oder Cr³⁺ auf der hydrophoben Siliciooberfläche abgeschieden werden. Diese Metalle werden jedoch nicht reduziert ^[38, 39]. Ursache dafür ist der im Vergleich zum Kupfer wesentlich unedlere Charakter dieser Metalle. Die in HF-Lösungen vorliegenden Protonen können anstelle der Metallkationen zu Wasserstoff reduziert werden. Ebenso zeigen die hohen Collecting Efficiencies der Metalle Mangan und Eisen, die selbst bei der Verwendung von Wasser als Abrolllösung erhalten werden, dass keine reduktive Deposition der Metalle auf der Siliciooberfläche stattfindet ^[19].

Bezüglich des Kupfers und des Eisens wurden noch andere Faktoren untersucht, welche die Collecting Efficiency beeinflussen können ^[12]. In dieser Versuchsreihe wurden definierte Mengen an Kontaminationen mit Hilfe von verdünnten Standardlösungen auf oxidierte Siliciumscheiben aufgebracht. Der Kontaminationsbereich erstreckte sich von 10¹¹-10¹⁵ Atome/cm². Anschließend erfolgte das Eintrocknen der Standardlösungen auf der Siliciumscheibe durch ein Temperaturprogramm. Nach Anwendung des VPD-Verfahrens wurden die Siliciumscheiben mit verschiedenen DSE-Lösungen abgerollt und schließlich mit

GF-AAS gemessen. Die Recovery Rates RR (Wiederfindungsrate) für Eisen bewegen sich unabhängig vom Kontaminationsgrad bei nahezu 100 %. Eine Wiederfindungsrate von 100 % setzt ebenso eine Collecting Efficiency von 100 % voraus. Für Kupfer zeigte sich nur im Konzentrationsbereich von 10^{13} Atomen/cm² eine etwa 95 %ige Wiederfindung. Unter- und oberhalb dieser Oberflächenbelegung verringern sich die Collecting Efficiencies deutlich. Die Autoren führen dies auf die Diffusion des Kupfers in den Siliciumbulk zurück^[131]. Die Menge, die in das Substrat diffundiert, bleibt dabei konstant. Das Verhältnis des eindiffundierenden Kupfers zum Kupferanteil, der auf der Oberfläche verbleibt, verringert sich mit zunehmender Kupferkontamination. In dem Bereich oberhalb 10^{13} Kupferatomen/cm² nimmt die Wiederfindung mit zunehmender Kupferbelegung wieder ab. Warum dieser Effekt eingetreten ist, wurde an dieser Stelle von den Autoren nicht interpretiert^[12].

Weiterhin zeigte sich, dass die Wiederfindungsraten des Kupfers deutlich steigen, wenn die Abrollgeschwindigkeit verringert wurde. Außerdem wirkten sich ein mehrfaches Wiederholen des Abrollprozesses sowie eine Temperaturerhöhung der Siliciumscheiben positiv auf die Wiederfindungsraten aus. Diese Abhängigkeiten deuten darauf hin, dass auch die Reaktionskinetik die Collecting Efficiency bestimmt. Der Lösungsprozess des Kupfers von der Siliciumoberfläche in den DSE-Tropfen erfolgt sehr langsam^[12, 26].

Andere Elemente wie beispielsweise Na, Al und Ni zeigten, unabhängig von den untersuchten Abrolllösungen, Wiederfindungsraten um 90 %. Als DSE-Lösungen dienten 1 %ige HF, 1 %HF/3%H₂O₂ und 0,3% HCl/3% H₂O₂-Lösung^[12].

Aus der Literatur sind auch Wiederfindungsraten bekannt, die durch Wasser als Abrolllösung gewonnen wurden. Die Präparation der Siliciumscheiben erfolgte wie in dem vorangegangenen Beispiel durch definiertes Aufbringen von verdünnten Standardlösungen^[8]. Die Recovery Rates sind in der nachfolgenden Tabelle übersichtlich dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Wiederfindungsraten für Kupfer im Vergleich zu den bereits diskutierten Werten bemerkenswert abnehmen. Ursache dafür ist die bereits angesprochene Notwendigkeit, hohe Mengen an H₂O₂ wie auch an HF im DSE-Tropfen zu realisieren.

Zink zeigt eine sehr hohe Recovery Rate von 95 %^[8] (in diesem Beispiel gleichbedeutend mit TRR). Dies deutet darauf hin, dass die auf der Oberfläche vorliegenden Zink-Spezies kaum mit der hydrophoben Siliciumoberfläche wechselwirken und aus diesem Grund sehr effektiv einsammelbar sind.

Andere Gründe, welche die Wiederfindungsraten in diesen Versuchen beeinflussen könnten, wären die angesprochenen Massenabsorptionseffekte.

Die in Tabelle 1.3 angegebenen Wiederfindungsraten wurden mit TXRF ermittelt.

Element	Recovery Rate [%]
Cr	60
Fe	82
Ni	72
Cu	< 5
Zn	95

Tab. 1.3: TXRF-Wiederfindungsraten von verschiedenen Elementen. Als Abrolllösung diente H₂O^[8].

Die Werte für Nickel liegen auch deutlich unter den Messergebnissen, die bereits diskutiert wurden. Im Vorfeld konnten für Nickel Wiederfindungsraten von etwa 90 % festgestellt werden.

Eigene Versuchsreihen belegten, dass Nickel sehr empfindlich auf verschiedene Trocknungsmethoden reagiert. So variierten die durch TXRF ermittelten Wiederfindungsraten bei verschiedenen Trocknungstemperaturen um bis zu 30 %.

In anderen Studien wird hervorgehoben, dass Nickel auch durch HF-Lösungen nicht von der Silicioberfläche gelöst werden kann. Nur durch Ätzen der Oberfläche mit HNO_3/HF kann Nickel entfernt werden^[40]. Im Beispiel Nickel führen offensichtlich nicht nur unterschiedliche DSE-Lösungen zu verschiedenen Wiederfindungsraten, sondern auch die Art und Weise der Präparation. Kontaminiert man die Siliciumscheiben aus einer SC1-Lösung, kommt es mit größerer Wahrscheinlichkeit zur Nickelsilicidbildung^[133]. Diese Annahme basiert auf winkelabhängigen TXRF-Messungen von Siliciumscheiben, deren Oberfläche eine Nickelverunreinigung von etwa 1×10^{14} Atome/cm² aufwies. Dies könnte auch die erheblich schwankenden Recovery Rates des Nickels in der Literatur erklären. Die Siliciumscheiben wurden in diesen Versuchen unterschiedlich präpariert.

Das VPD-Verfahren hat in jüngster Zeit eine neue Anwendung gefunden. Bisher wurden überwiegend thermische, chemische oder native Siliciumoxide geätzt. Die Autoren nutzten das VPD-Verfahren, um Kontaminationen in Siliciumnitridschichten zu analysieren^[41,42].

1.7

Chemie der verwendeten Droplet-Surface-Etching (DSE)-Lösungen

Durch den Ätzprozess im VPD-Reaktor wird die SiO_2 -Schicht 'gelöst'. Dies führt zu einem hydrophoben Charakter der Siliciumscheibe. Verantwortlich für diese Eigenschaft ist die Terminierung der Oberfläche durch Wasserstoff^[43]. Darüber hinaus finden sich auch F-bedeckte Regionen^[43-46], welche als Si-F identifiziert wurden^[45]. In dem sich anschließenden Einsammelvorgang können die Verunreinigungen mit verschiedenen DSE-Tropfen aufkonzentriert werden.

Neben 0,5 %iger HF-Lösung wurde auch Wasser, 1 %ige HNO_3 und eine Kombination aus Wasser, Wasserstoffperoxid und HF (96/3/1 Volumenanteile, Lösung nach Shimono) als DSE-Lösung verwendet. Im folgenden Teil soll ein kurzer Einblick in die Chemie dieser Lösungen gewährt werden.

1.7.1 Lösung nach Shimono^[23,47] ($\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{HF}$ (96/3/1 Volumenanteile))

Durch den geringfügigen Anteil an Wasserstoffperoxid wird die Oberfläche während des Abrollprozesses oxidiert. Die Oberfläche bleibt jedoch hydrophob, da HF die gebildeten SiO_2 -Einheiten ätzt. Durch diesen wechselseitigen Prozess kommt es zu einem Abtrag des Bulk-Siliciums.



Es können dadurch nicht nur die Verunreinigungen auf und in der gelösten Oxidschicht eingesammelt werden, sondern teilweise auch die Metalle, die mit dem Bulksilicium eine Bindung eingehen.

Niedergeschlagene Partikel können 'unterätzt' und dadurch von der Oberfläche abgelöst werden.

1.7.2 verdünnte HF-Lösung (0,5 %)

Auch in diesem Fall bleibt die Siliciumoberfläche durch den geringen HF-Anteil in der Abrolllösung hydrophob. Die Bedeckung der Siliciumoberfläche durch Si-H und Si-F-Gruppierungen führt letztendlich zu einem problemlosen Einsammelvorgang. Der Tropfen „schwebt“ regelrecht über die Oberfläche und lässt sich beliebig durch Kippbewegungen der Siliciumscheibe in jede Position führen.

Es ist nicht ausgeschlossen, dass verdünnte HF-Lösungen die Oberfläche oxidieren können ^[48], wobei der gelöste Sauerstoff als Oxidationsmittel fungiert.

1.7.3 verdünnte HNO₃ (1 %)

1 %ige HNO₃ zeigt im Vergleich zu HF-haltigen DSE-Lösungen oxidierende Eigenschaften. Dass es während des Abrollprozesses zur Oxidation kommen kann, zeigen die nachfolgenden Halbstufenpotentiale.



Dadurch bilden sich auf der Oberfläche SiO⁻- oder SiOH-Gruppen, welche eine Readsorption der Metallkationen begünstigen können. Solche partiell oxidierten Oberflächen sind potentielle Adsorptionsplätze für Metallkationen. Inwiefern sich die Kationen an diese Adsorptionsplätze anlagern, wird durch die Konzentration der Metalle in dem DSE-Tropfen bestimmt und ist darüber hinaus auch von dem pH-Wert der verwendeten Lösung abhängig ^[49,50].

1.7.4 H₂O

Der in H₂O gelöste Sauerstoff übt eine oxidierende Wirkung auf die hydrophobe Siliciumoberfläche aus.

Aus der Literatur ist bekannt, dass sich durch ein Abspülen der hydrophoben Oberfläche mit H₂O die Wasserstoffterminierung geringfügig ändert. Die Anzahl der SiH₃-Einheiten nimmt geringfügig zu, während sich die Si-H-Belegung unwesentlich verringert ^[51]. Andere Autoren bekräftigen, dass es nur nach intensivem H₂O-Rinsing zu einer Oxidation der Oberfläche kommt ^[48].

Sowohl H₂O als auch HNO₃ benötigen für ein quantitatives Einsammeln der Verunreinigungen eine hydrophobe Oberfläche. SiO⁻-oder SiOH-Gruppen auf der Oberfläche

begünstigen eine Readsorption der Metallkationen und können somit die Collecting Efficiency des Analyten verringern.

1.8 Ziele der Arbeit

Metallische Verunreinigungen auf Siliciooberflächen führen bei der Produktion elektronischer Bauelemente zu Ausbeuteverlusten. Insbesondere die 3d-Übergangsmetalle Mn und Fe wirken sich negativ auf die Funktion der Bauelemente aus^[28-34]. Negative Effekte, die durch Kontamination entstehen, sind z. B. Leckströme an p-n-Übergängen, Absenkung der Durchbruchspannung an Gate-Oxiden oder eine allgemeine Verschlechterung der Trägerlebenszeit.

Für die Analyse dieser metallischen Verunreinigungen ist es in der Halbleiterindustrie von großer Bedeutung, den Kontaminationslevel dieser Metalle zuverlässig und vor allem reproduzierbar bestimmen zu können^[35]. Voraussetzung dafür ist ein funktionierendes VPD-Verfahren und eine sich anschließende leistungsstarke Analytik.

In der angefertigten Arbeit soll zunächst das Adsorptionsverhalten des Mangans auf Siliciooberflächen anhand unterschiedlicher Präparationsarten mit Hilfe von TXRF studiert werden. Im Vordergrund steht hierbei die Kontamination aus SC1-Lösungen (s. Kapitel 3.3). Sich anschließende VPD-Experimente sollen die Ergebnisse von ‚direkter‘ TXRF mit denen der VPD-TXRF-Analyse vergleichen. Diese Untersuchungen werden durch den zusätzlichen Vergleich mit VPD-AAS und einer weiteren VPD-TXRF-Methode unterstützt. Es sollen die Vor- und Nachteile der angewendeten Methoden dargelegt werden.

Die Collecting Efficiency CE und die Recovery Rate RR sollen anhand der gewonnenen Daten für Mn und Fe ermittelt werden. Die Collecting Efficiency ist nicht nur von der chemischen Zusammensetzung der Abrolllösung, sondern auch von den Wechselwirkungsprozessen des Analyten und der Siliciooberfläche abhängig. Diese können chemischer, physikalischer oder auch elektrochemischer Natur sein. In diesem Zusammenhang sollen Desorptionsversuche des Mangans mit Hilfe von unterschiedlich präparierten Siliciumscheiben konkrete Hinweise über die Art der Adsorption und deren Lokalisierung geben. Inwiefern wird die Collecting Efficiency davon beeinflusst, ob sich Mn in das chemische Oxid einlagert oder ausschließlich auf der ‚Oberfläche‘ vorliegt?

Bei der Bestimmung der Recovery Rate steht die Frage nach der Zuverlässigkeit und Reproduzierbarkeit der zum Einsatz kommenden Analysemethoden im Vordergrund. Weiterhin ist es von besonderem Interesse die Ursachen für die beobachteten Differenzen zwischen den verschiedenen Messmethoden zu ergründen. Sind die beobachteten Unstimmigkeiten auf die auch von anderen Autoren zitierten Massenabsorptionseffekte bei der TXRF-Messung oder aber auf andere Ursachen zurückzuführen? Inwiefern spielt es eine Rolle, ob die Kalibrierung von TXRF mit Hilfe eines internen oder eines externen Standards durchgeführt wird?

Ein Schwerpunkt in der vorliegenden Arbeit liegt auf winkelabhängigen TXRF-Messungen. Diese erlauben Aussagen darüber zu treffen, ob Metallkontaminationen als Film oder Partikel auf der Oberfläche vorliegen. Beide Formen der Verunreinigungen zeigen in Abhängigkeit vom Einfallswinkel ein völlig unterschiedliches Fluoreszenzverhalten. Hier ist die Frage nach

der Vergleichbarkeit von ‚direkten‘ TXRF-Messungen, die auf überwiegend filmartige Mn- und Fe-Kontaminationen^[53, 92, 96] hindeuten, und winkelabhängigen TXRF-Analysen von VPD-Rückständen^[8,93], die keinen Filmcharakter zeigen, von besonderer Bedeutung (Kap. 4.7).

Auch die Radiochemie kann an dieser Stelle einen sinnvollen Beitrag leisten. Der gezielte Einsatz der radioaktiven Isotope Mn-54 und Fe-59 erlaubt einen zusätzlichen Vergleich zwischen VPD-TXRF und VPD-Radiochemie. Auch hier steht die Bestimmung der Collecting Efficiency und der Recovery Rate im Vordergrund. Mit Hilfe der experimentellen Daten soll gezeigt werden, wie man die Collecting Efficiency ohne Kenntnis der Ausgangsbelegung bestimmen kann.

Ein weiterer Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit liegt in der Quantifizierung des Siliciums, das aus der SiO₂-Schicht in Lösung geht und nach einem Trocknungsprozess im Rückstand verbleibt. Es soll der Einfluss des Siliciums, insbesondere auf die sich nach dem VPD-Verfahren anschließende TXRF-Analytik untersucht werden. Wie hoch ist letztendlich die Siliciummenge im eingetrockneten VPD-Rückstand? Für die Detektion des Siliciums kommen überwiegend die Photometrie und zusätzlich die Graphitrohr-AAS zum Einsatz.

Kapitel 2

Analytische Methoden

2.1

Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzspektrometrie (TXRF) ^[52]

Die Anwendungen der mittlerweile etablierten TXRF-Methode sind sehr vielseitig und zielen hauptsächlich auf zwei Arbeitsgebiete:

Ultrapurenanalytik (TXRF EXTRA II A): die Quantifizierung der geringen Probenmengen wird an optisch ebenen Trägern, die aus Quarzglas, Plexiglas, Glaskohlenstoff oder Bornitrid bestehen, durchgeführt ^[145-147].

Die Untersuchungen erstrecken sich auf eine große Anzahl wissenschaftlicher Gebiete wie z.B. Medizin ^[148], Biologie ^[149], oder Umweltforschung ^[150].

Oberflächenanalyse (TXRF 8010): dient zur Reinheitskontrolle von Siliciumscheiben und zur Charakterisierung von oberflächennahen Schichten im Nanometer-Bereich.

TXRF ist insofern bedeutsam, als durch die anregende Röntgenstrahlung unter einem sehr kleinen Einfallswinkel kaum inelastische Wechselwirkung mit dem Probenträger stattfindet. Dies führt zu einer drastischen Reduktion des spektralen Untergrundes. In den Entwicklungsjahren der TXRF konnten Nachweisgrenzen von 10^{-9} g erreicht werden, die heutzutage im Bereich von 10^{-12} g liegen ^[53].

Bei der Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzspektrometrie werden die Proben unterhalb eines Einfallswinkels von $0,1^\circ$ angeregt.

Die anregende Röntgenstrahlung wird durch den Strichfokus der Röntgenröhre und durch eine Blende zu einem dünnen Streifen von $0,4 \times 8$ mm Breite geformt und anschließend monochromatisiert.

Im Gegensatz zur klassischen RFA wird die Röntgenfluoreszenzstrahlung nicht von einem in 45° -Richtung positionierten SiLi-Detektor registriert, sondern in 90° -Richtung über der Probe.

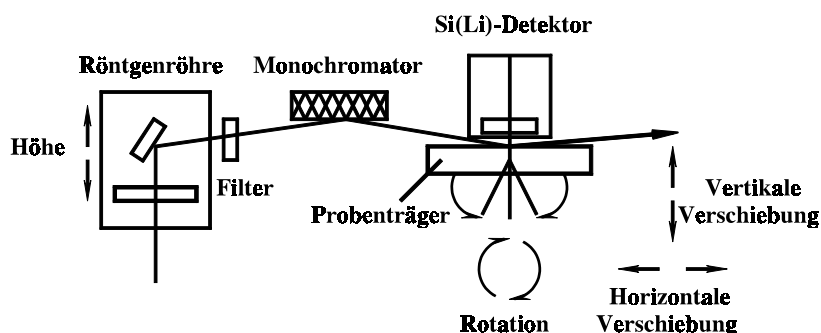


Abb. 2.1: schematischer Aufbau eines TXRF-Spektrometers ^[54].

Weiterhin können mit Hilfe von winkelauflösenden TXRF-Analysen Aussagen über die Form der Kontamination getroffen werden (s. Kap. 4.7). Je nachdem, ob sich die Atome in dünnen Schichten ^[135] oder partikulären Rückständen auf der Oberfläche niederschlagen, ist ein

anderes Verhalten der Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit des Einfallwinkels zu beobachten^[53, 55, 134]. Für partikuläre Rückstände auf der Oberfläche zeigt die Fluoreszenzintensität unterhalb des kritischen Winkels nahezu einen konstanten Wert. Dies gilt jedoch nur für Partikel, deren Größe mindestens 100 nm beträgt^[56, 57]. Die Intensität wird durch die Anregung der Probe des einfallenden und reflektierten Röntgenstrahls verdoppelt und sinkt nach Überschreiten des kritischen Winkels auf die Hälfte der Fluoreszenzintensität ab.

Die Fluoreszenzintensitätsprofile der Schichtsysteme resultieren aus einer Überlagerung der gebrochenen und reflektierten Anteile der Primärstrahlung, die innerhalb jeder Grenzschicht auftreten.

Weitere Ausführungen zur Kalibrierung und winkelabhängigen Messungen von TXRF finden sich in dem Kapitel 4.7.

2.2

Radiochemische Messmethoden

2.2.1 Radioaktiver Zerfall^[58,59]

Das Auftreten der Radioaktivität ist auf die Instabilität einiger Atomkerne zurückzuführen, die unter Aussendung von Energie bzw. Materie in stabilere Nuklide übergehen.

Über sechzig der radioaktiven Nuklide kommen in der Natur vor. Sie können überwiegend den drei natürlichen Zerfallsreihen von Actinium, Uran bzw. Thorium zugeordnet werden.

Die restlichen der über tausend bekannten Radionuklide können auf drei unterschiedliche Möglichkeiten künstlich erzeugt werden.

Beschuss mit geladenen Partikeln (Wasserstoff-, Helium-, bzw. größeren Kerne)

Beschuss mit Neutronen

Beschuss mit Photonen (γ -Strahlen)

Von jedem der 110 bekannten Elemente gibt es zumindest ein radioaktives Isotop, das durch Kernreaktionen erzeugt werden kann.

2.2.1.1 Der Alpha-Zerfall

Heliumkerne werden als α -Teilchen bezeichnet. Die α -Aktivität tritt bevorzugt bei schweren Atomkernen mit einer Ordnungszahl größer 83 (Bi) auf. Dabei verringert sich die Kernladungszahl des zerfallenden Nuklids um 2 Einheiten, die Masse reduziert sich um 4 Einheiten (Glg. 2.1).

Die Energie emittierter α -Teilchen liegt im Bereich von einigen MeV und steigt mit abnehmender Halbwertszeit der Radionuklide an. Zur vollständigen Abschirmung der α -Teilchen reicht aufgrund der hohen Wechselwirkung der α -Partikel mit Materie bereits eine Aluminiumfolie von 0,04 mm Dicke aus.

$$\alpha\text{-Zerfall: } {}^m_n\text{X} \longrightarrow {}^4_2\text{He} + {}^{m-4}_{n-2}\text{Y} + \Delta E \quad (\text{Glg. 2.1})$$

***X** – Mutternuklid*

***Y** – Tochternuklid*

***m** – Massenzahl*

***n** – Kernladungszahl*

***ΔE** – freigesetzte Energie:*

- 1. kin. Energie des emittierten Teilchens*
- 2. kin. Energie des Rückstoßkerns*
- 3. evtl. Gammastrahlung*

2.2.1.2 Der β^- -Zerfall

Beim β^- -Zerfall kann man den β^- -Zerfall vom β^+ -Zerfall bzw. Elektroneneinfang unterscheiden.

$$\beta^- \text{ – Zerfall: } {}^m_n\text{X} \longrightarrow {}^0_{-1}\text{e} + {}^m_{n+1}\text{Y} + {}^0_0\bar{\nu} + \Delta E \quad (\text{Glg. 2.2})$$

${}^0_{-1}\text{e}$ – Elektron

${}^0_0\bar{\nu}$ – Antineutrino

Beim β^- -Zerfall entstehen Elektronen durch Umwandlung eines Neutrons in ein Proton. Außerdem bildet sich ein Antineutrino. Die Massenzahl bleibt konstant, während die Ordnungszahl um eine Einheit zunimmt. Der β^- -Zerfall tritt bei Nukliden auf, deren Instabilität von einem Neutronenüberschuss herrührt.

2.2.1.3 Der β^+ -Zerfall

Beim β^+ -Zerfall nimmt die Ordnungszahl um eine Einheit ab, während die Massenzahl konstant bleibt. Dabei entsteht neben dem Kernneutron ein Positron und ein Neutrino.

$$\beta^+ \text{ – Zerfall: } {}^m_n\text{X} \longrightarrow {}^0_{+1}\text{e} + {}^m_{n-1}\text{Y} + {}^0_0\nu + \Delta E \quad (\text{Glg. 2.3})$$

${}^0_{+1}\text{e}$ – Positron

${}^0_0\nu$ – Neutrino

Der Protonenüberschuss eines instabilen Kernes kann auch auf eine andere Weise kompensiert werden. Dabei kommt es zu einem Elektroneneinfang überwiegend aus der K-Schale. Die in der Elektronenhülle entstehende Lücke wird anschließend durch Elektronen, die sich in den nächsthöheren Niveaus aufhalten, unter Aussendung charakteristischer Röntgenstrahlung aufgefüllt. Anstelle der Röntgenstrahlung können auch Auger-Elektronen entstehen.

2.2.1.4 Der Gamma-Übergang

Bei radioaktiven Nukliden wird oftmals beobachtet, dass Kerne nach Aussendung von α , β^+ , oder β^- -Strahlung in einen angeregten Zustand übergehen. Die Lebensdauer der angeregten Zustände beträgt 10^{-16} - 10^{-13} Sekunden. Die Energie wird beim Übergang in den Grundzustand in Form von γ -Quanten abgegeben, welche die Energie $E=h\nu$ besitzen. Anstelle von γ -Quanten können auch Konversionselektronen freigesetzt werden. Dabei gibt der Kern seine Anregungsenergie nicht in Form von γ -Quanten ab, sondern überträgt diese auf ein Hüllenelektron, das dadurch emittiert wird.



** - angeregter Zustand*

2.2.1.5 Das Zeitgesetz des radioaktiven Zerfalls

Radionuklide zeigen unterschiedliche Halbwertszeiten.

Die Geschwindigkeit des radioaktiven Zerfalls entspricht der einer monomolekularen Reaktion erster Ordnung:

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda N \quad (\text{Glg. 2.5})$$

$$\text{mit: } -\frac{dN}{dt} = \text{Zerfallsrate}$$

λ - Zerfallskonstante

N - Anzahl der Atome des Nuklids

Durch Integration erhält man:

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad (\text{Glg. 2.6})$$

mit N_0 = Anzahl der Nuklide zur Zeit $t = 0$.

Setzt man $N = N_0/2$ so ergibt sich die Halbwertszeit τ :

$$\tau = \ln 2 / \lambda \quad \text{oder} \quad \lambda = \ln 2 / \tau = 0,693 / \tau \quad (\text{Glg. 2.7})$$

2.2.2 Die Messung von Radioaktivität ^[58, 60]

Die Messung der radioaktiven Strahlung erfolgt in der Regel mit Hilfe der Ionisations- oder Anregungsprozesse, die in Gasen bzw. in festen Materialien durch die Strahlung hervorgerufen werden. Entscheidend für die Wahl der Methode sind die unterschiedlichen

Eigenschaften der jeweiligen radioaktiven Strahlung, wie z. B. Strahlungsart, Energie und Flussdichte der Strahlung.

Im folgenden werden nur die gasgefüllten Detektoren und der Halbleiterdetektor vorgestellt, da diese in der vorliegenden Arbeit ausschließlich verwendet wurden.

2.2.2.1 Gasgefüllte Detektoren

Diese Detektoren beruhen auf der Ionisation von Gasen. Die erzeugten Ionen und Elektronen werden durch Anlegen einer Spannung an Elektroden gesammelt. Steigert man langsam die Spannung, so erzielt man schließlich einen Sättigungsstrom. In diesem Bereich, in dem die Ionisationskammer arbeitet (Abb. 2.2), entstehen etwa 10^5 Ionenpaare. Der dabei von α -Teilchen erzeugte Stromstoß hat eine Stärke von etwa 10^{-14} A s. Solche geringfügigen Stromstöße können nur mit leistungsstarken Verstärkern registriert werden. In der Regel liefern β -Strahler so geringe Stromstärken, dass Ionisationskammern für die Messung ungeeignet sind.

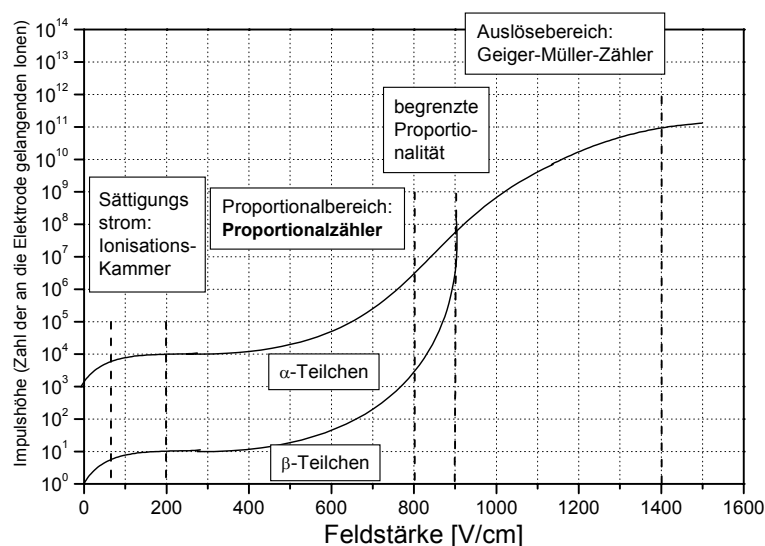


Abb. 2.2: Arbeitsbereiche der Gasionisationsdetektoren.

2.2.2.1.1 Proportionalzähler

Erhöht man die Feldstärke in der Messanordnung werden die Elektronen in dem Maße zur Anode hin beschleunigt, dass durch Stoßionisation sekundäre Ionenpaare entstehen. Um die erforderlichen hohen Feldstärken zu erreichen, müssen z. B. möglichst dünne Zählröhren von einem Durchmesser von 20-50 μm verwendet werden. Auf diese Weise erreicht man Impulse von einigen mV. Dabei erzeugen die α -Partikel eine größere Anzahl an Ionenpaaren als die β -Strahlung, die wiederum zu stärkeren Impulsen führen. Dies erlaubt eine Unterscheidung von α - und β -Strahlung im Proportionalzähler.

Bei den Proportionalzählern handelt es sich meist um Durchflusszähler, d.h. während der Messung strömt ein Zählgas durch die Messkammer. Als Zählgase dienen z. B. Methan oder 9:1 Gemische aus Argon und Methan.

2.2.2.1.2 Geiger-Müller-Zähler

Erhöht man die angelegte Feldstärke weiter, entsteht eine lawinenartige Entladung, die folgendermaßen beschrieben werden kann. Zunächst erfolgt durch Stoßionisation eine Vielzahl von Ionisationsvorgängen im Gasraum. Die kinetische Energie der Elektronen ist dabei so hoch, dass sie am Zählendraht Photonen auslösen, die wiederum eine Emission von Photoelektronen an der Kathode zur Folge haben. Durch die lawinenartigen Entladungen entstehen Ionenwolken, die zu einer hohen Totzeit führen. Diese Entladungserscheinungen können durch Zugabe eines Löschgases reduziert werden. Zählrohre, die in diesem sogenannten Auslösebereich arbeiten, heißen Geiger-Müller-Zähler.

2.2.2.2 Halbleiterdetektor

Prinzipiell können Halbleiterdetektoren als Festkörperionisationskammer aufgefasst werden. Ähnlich wie bei den Gasionisationsdetektoren werden in den Halbleiterdetektoren beim Einfall von Strahlung freie Ladungsträger erzeugt. Während in Gasen Elektron-Ion-Paare gebildet werden, entstehen in dem Halbleiter Elektron-Loch-Paare, die sich in einem angelegten Feld zu den entsprechenden Elektroden bewegen. Die Höhe des dadurch erzeugten Spannungsimpulses ist proportional zur Anzahl der freigesetzten Ladungsträger und somit auch zur Energie. Im Vergleich zu SiLi-Detektoren^[52] weisen GeLi-Detektoren durch die höhere Dichte den größeren Absorptionskoeffizienten auf und werden daher zur Messung energiereicher γ -Strahlung verwendet.

2.3 Photometrie

Für die Bestimmung des Siliciums in wässrigen Lösungen kann die Photometrie als indirekte Methode eingesetzt werden. Darüber hinaus eignet sich die Photometrie zur Schichtdickenbestimmung dünner chemischer Oxide ($< 1 \text{ nm}$).

Der photometrische Nachweis des Siliciums ist aus der Literatur gut bekannt^[61-64]. Die Bestimmung erfolgt nach der Molybdänblau-Methode, bei der zunächst gelöste Kieselsäure mit saurer Ammoniumheptamolybdatlösung zu Silicomolybdänsäure reagiert und anschließend durch Teilreduktion des Molybdäns in β -Silicomolybdänblau umgewandelt wird. Weitere Einzelheiten dazu können dem Kapitel „photometrische Si-Bestimmung“ entnommen werden.

2.4 Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometrie (GF-AAS)^[65,66]

Es handelt sich um ein indirektes, vergleichendes Messverfahren. Mit dieser Analysemethode lassen sich Metalle- und Halbmetalle in festem oder flüssigem Zustand nachweisen, indem man die Lichtabsorption der Atome im Gaszustand misst. Als Lichtquelle dient ein elementspezifischer Linienstrahler (z.B. eine Hohlkathodenlampe), der das Spektrum des zu bestimmenden Elementes emittiert. Die Probe absorbiert einen der Konzentration entsprechenden Anteil der Strahlung auf der Resonanzlinie. Mit Hilfe eines Monochromators wird die Strahlung spektral zerlegt und alle störenden Spektrallinien der Probenbestandteile bis auf die Resonanzlinie ausgeblendet. Ein anschließendes

Detektorsystem ermöglicht mit Hilfe von Kalibriermessungen die Bestimmung der Probenkonzentration aus der abgeschwächten Resonanzlinie. Zur Detektion des Analyten wird ein definiertes Volumen einer flüssigen Probe mit einem automatischen Probengeber in den Graphitofen injiziert. In der Probe enthaltenes Wasser und vorhandene höhersiedende Verbindungen verflüchtigen sich im Idealfall ohne Elementverlust in einem für jedes Element und jede flüssige Matrix festgelegten Temperaturprogramm. Im anschließenden Atomisierungsschritt wird das zu bestimmende Element bei etwa 2650°C in die Gasphase überführt. Die Lichtabsorption der angeregten Atome ist umso höher, je größer die Elementkonzentration ist.

2.4.1 Kalibriergeradenverfahren

Prinzipiell existieren zwei Verfahren für die Bestimmung von Elementkonzentrationen mit Graphitrohr-AAS. Hier ist zunächst das Kalibriergeradenverfahren zu erwähnen, das in der vorliegenden Arbeit für die Quantifizierung des Mangans überwiegend Anwendung fand. Vor der Probenmessung werden die Extinktionen verschieden konzentrierter Standardlösungen bestimmt. Mit Hilfe der daraus resultierenden Geraden lässt sich die gemessene Extinktion der Probe einer bestimmten Konzentration zuordnen.

Für die Erstellung der Kalibriergeraden wurden drei bis vier verschiedene Volumina einer 100 ppbw Mn-Lösung gemessen und die Extinktionen bestimmt. Die Mangan-Standardlösungen wurden in verdünnter HNO₃ angesetzt. Anschließend erfolgte die Überprüfung der Kalibriergeraden mit einer Probe bekannter Konzentration. Das in den Graphitrohrföfen injizierte Volumen der Manganproben lag zwischen 5 und 20 µl.

Das verwendete Temperaturprogramm zur Trocknung und Atomisierung der Proben ist im Anhang aufgeführt.

2.4.2 Standardadditionsverfahren

Das zweite Verfahren zur Bestimmung der Elementkonzentrationen ist das Standardadditionsverfahren. Im Vergleich zum erstgenannten Verfahren ist es zeitaufwendiger, da für jede einzelne Probe eine Gerade mit mehreren Messpunkten erstellt werden muss. Hierbei werden zu den Proben Standardlösungen verschiedener Konzentrationen gegeben und anschließend die Summe der Extinktionen aus Probe und Standardlösungen bestimmt. Möglicherweise auftretende Matrixeffekte können mit diesem Verfahren eliminiert werden. Aufgrund der erwähnten zeitaufwendigen Vorbereitung für die Durchführung der Standardaddition wurde dieses Verfahren nur gelegentlich eingesetzt. Für das Erstellen der Kalibriergeraden wurden drei verschiedene Mangankonzentrationen hergestellt.

2.5 Rasterkraftmikroskopie

Die Raster-Kraft-Mikroskopie ^[67-71] (**A**tomic **F**orce **M**icroscopy AFM) ist eine Abbildungsmethode, die es erlaubt, Oberflächen bis in den atomaren Bereich vergrößert darzustellen. Die Oberfläche einer Probe wird mit einer feinen Spitze mechanisch abgetastet, wobei eine topographische Karte der Probenoberfläche erstellt wird.

Die Tastspitze ist in der Regel aus Siliciumnitrid oder Silicium gefertigt, die eine Länge von 4-10 μm und einen Durchmesser von etwa 10-20 nm aufweist. Diese Spitze befindet sich am Ende eines Hebelarms (Cantilevers) von ca. 100-200 μm Länge.

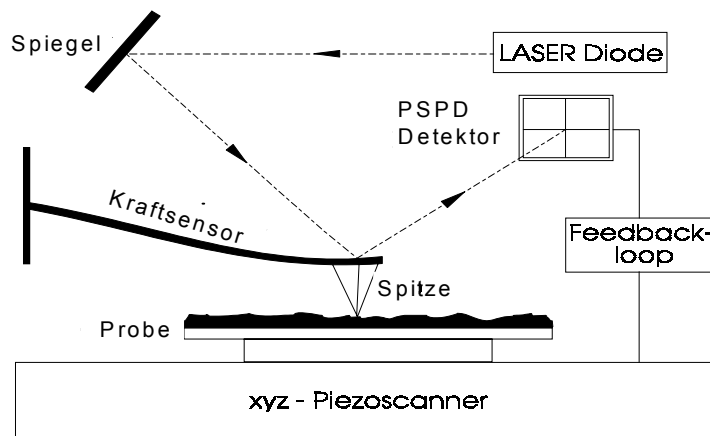


Abb.2.3: schematischer Aufbau eines Rasterkraftmikroskopes.

Bei dem Rasterkraftmikroskop werden Wechselwirkungskräfte zwischen der Spitze und der Probe zur Abbildung ausgenutzt. Diese Kräfte, die einerseits aus anziehenden van der Waals-Kräften und andererseits aus abstoßenden Coulomb'schen Wechselwirkungskräften bestehen, bewirken eine optisch nachweisbare Verschiebung des Hebelarms. Ein Laserstrahl trifft auf die Rückseite des Cantilevers und wird mit Hilfe von positionssensitiven Photodetektoren (PSPD) registriert. Da die Kraft zwischen Probe und Spitze – und somit die Verbiegung des Cantilevers – per Mechanismus konstant gehalten wird, kann die z-Position der Spitze registriert werden. Die Probe wird in x, y-Richtung unter Zuhilfenahme von Piezoelementen gerastert, sodass aus den Bewegungen in x, y- und z-Richtung die Oberflächenstruktur abgelesen werden kann.

Kapitel 3

Experimenteller Teil

In diesem Kapitel wird der allgemeine Präparationsverlauf der durchgeführten Experimente dargelegt, wie z. B. Reinigung, Kontamination und die sich anschließende Analyse der Proben vor und nach dem VPD-Verfahren.

3.1 Probenmaterial

Das in der Arbeit verwendete Ausgangsmaterial bestand aus Silicium (100)-Wafern mit einem Durchmesser von 100, 150 und 200 mm. Die Siliciumscheiben waren mit Bor dotiert (p-dotiert) und hatten einen spezifischen Widerstand von 0,67-150 Ωcm . Die Dicke des Probenmaterials wurde mit 625 ± 25 , bzw. 675 ± 25 μm angegeben.

Zum direkten Vergleich der verschiedenen analytischen Methoden war es notwendig, die Siliciumscheiben auf die jeweiligen Probengrößen zu schneiden. Dies geschah durch Anritzen des Probenmaterials entlang der kristallographischen Achsen und anschließendem Brechen in die entsprechenden Bruchstücke.

Die verwendeten Probengrößen sind in Tabelle 3.1 aufgelistet.

	TXRF 8010 γ-Messung	β-Messung	AFM, AAS*, Photometrie* TXRF EXTRA IIA*
Größe [mm]	30 x 30 ganze Scheiben	30 x 30	ganze Scheiben

* bezogen auf die Proben vor dem VPD-Verfahren.

Tab.3.1: Übersicht der Probengrößen in Abhängigkeit von der verwendeten Analytik Die Analyse der eingetrockneten Proben mittels TXRF EXTRA IIA erfolgt auf Quarzträgern, während AAS und Photometrie Flüssigproben verwenden.

3.2 Allgemeine Probenvorbereitung

Die Siliciumscheiben wurden zunächst durch einen HF-dip von der Oxidschicht mit den darin enthaltenen metallischen Verunreinigungen befreit. Dieser HF-Behandlung schloss sich eine SC1-Reinigung mit Komplexbildner an (Standard-Clean 1, s. Kap. 3.3, Anhang P). In einer anderen Versuchsreihe diente das SC1-Bad als Kontaminationsquelle, indem der Lösung definierte Mengen an Metallstandardlösungen zugesetzt wurde (Kap. 4.1).

Im Anschluss an die SC1-Reinigung fand die Mangan-bzw. Eisen-Kontamination oder direkt ein VPD-Prozess mit anschließendem Abrollen der Oberfläche statt. Im letzteren Fall erfolgte die Bestimmung des Siliciums des ‚aufgelösten‘ chemischen Oxids mittels Photometrie und AAS.

Sowohl die Reinigung als auch die Kontamination der Siliciumscheiben erfolgte in Polypropylengefäßen. Zusätzlich wurden die gereinigten Wafer auch direkt auf der Waferschleuder mit Mn oder Fe kontaminiert.

Die verwendeten Chemikalien (NH_4OH , H_2O_2 , HF) für den Reinigungs- und Ätzprozess waren von VLSI-Qualität. Es kam ausschließlich deionisiertes Wasser mit einem spezifischen Widerstand von $18,2 \text{ M}\Omega\text{cm}$ zum Einsatz.

Abbildung 3.2 zeigt den schematischen Ablauf der experimentellen Vorgehensweise und der Probencharakterisierung. Das Fließschema kann aufgrund der Komplexität der durchgeführten Versuche nur den prinzipiellen Ablauf wiedergeben. Es erschien daher sinnvoll, die detaillierte Beschreibung der Experimente im jeweiligen Kapitel zu erläutern. Die Gerätespezifikationen sind im Anhang aufgeführt.

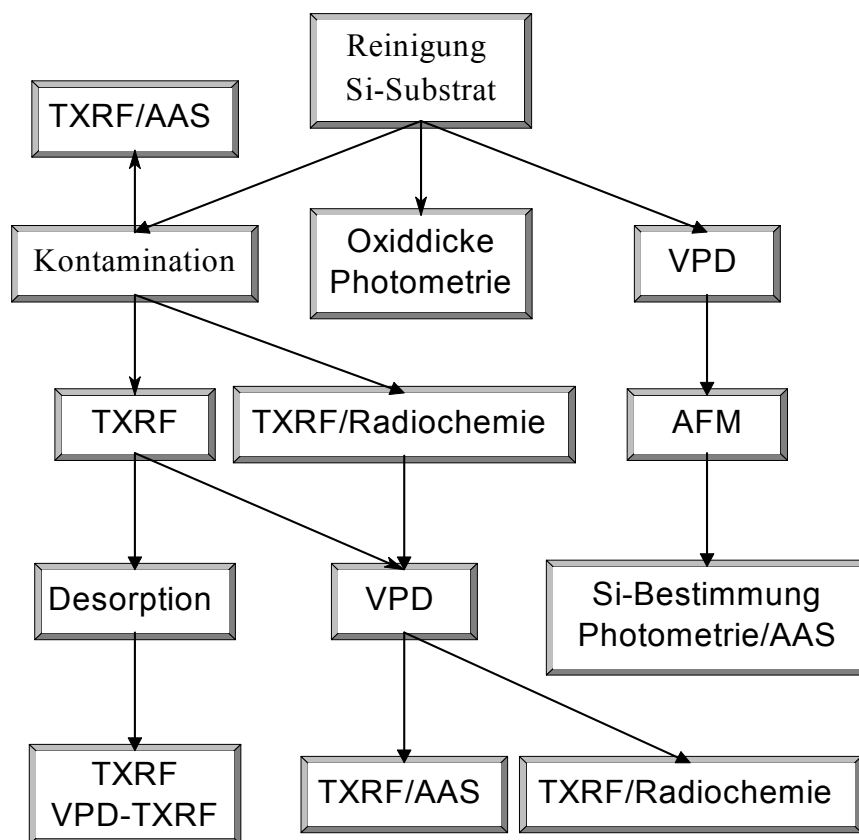


Abb.3.2: prinzipieller Ablauf der experimentellen Vorgehensweise.

3.3 Probenreinigung

Das SC1-Reinigungsbad besteht aus den Komponenten $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ und wurde in der vorliegenden Arbeit ausschließlich im Volumenverhältnis 1:4:20 eingesetzt. SC1 geht ursprünglich auf die sogenannte RCA-Reinigung von W. Kern zurück ^[72, 73]. Dieses Verfahren besteht im wesentlichen aus zwei Teilschritten, die dazu dienen, organische, partikelförmige und metallische Kontaminationen zu verringern.

Der erste Schritt ist die bereits erwähnte SC1-Reinigung, die auf zwei simultan ablaufenden Prozessen beruht. Hier ist zunächst die Oxidation der Siliciumoberfläche durch H_2O_2 zu erwähnen, wobei als oxidierende Spezies primär das Peroxidation HO_2^- verantwortlich ist ^[74]. Durch die ätzende Wirkung von OH^- geht SiO_2 als HSiO_3^- in Lösung ^[75].

Der zweite Teilschritt der RCA-Reinigung ist die SC2-Reinigung (Standard-Clean 2). SC2 besteht aus den Komponenten H_2O , H_2O_2 und HCl und spielt in erster Linie bei der Entfernung von metallischen Verunreinigungen eine Rolle.

Im Hinblick auf die steigenden Qualitätsanforderungen des Reinigungsprozesses von Siliciumscheiben hat sich in den letzten Jahren eine rasante Entwicklung vollzogen. Um beispielsweise die Oberflächenrauigkeit der Siliciumscheiben zu verringern, kommen heutzutage verdünnte Reinigungslösungen zum Einsatz ^[76, 77]. Weiterhin spielen die Anwendung von Ultraschall zur Steigerung der Reinigungseffektivität eine große Rolle ^[78, 79]. Ebenso führt die gezielte Anwendung von speziellen Reagenzien (Komplexbildnern) zur Komplexierung von Metallen und gleichzeitig zur Verlängerung der Lebensdauer von Reinigungsbädern ^[80, 81].

Kapitel 4

Untersuchungen von Mangan-kontaminierten Siliciumoberflächen mittels TXRF und VPD-TXRF/AAS

4.1

Kontamination aus SC1

Zunächst war es erforderlich, die Eigenschaften dieses Metalls bezüglich der Adsorption zu untersuchen. Es wurde nach einer Präparationsart gesucht, welche eine homogene Oberflächenbelegung des Mangans gewährleistete.

Für die Kontamination von Siliciumoberflächen stehen mehrere aus der Literatur bekannte Alternativen zur Verfügung. Neben der Methode nach Hourai^[82] oder dem Eintauchen in wässrige Metallstandardlösungen kann die als Reinigungsschritt dienende SC1-Lösung auch als Kontaminationsquelle eingesetzt werden, indem man der Lösung definierte Mengen an Metallstandardlösung zusetzt^[83-86, 91, 92, 96].

Im dem darauf folgenden Unterkapitel wird zunächst die Adsorptionscharakteristik des Mangans in SC1-Lösungen untersucht.

4.1.1 Probenpräparation

Die Siliciumscheiben wurden 10 Minuten bei 70-75°C im SC1-Bad mit Mn kontaminiert. Die Mn-Konzentrationen in der SC1-Lösung lagen bei 75-2000 ppbw. Anschließend wurden die Proben auf einer Waferschleuder trockenrotiert. Dieser Vorgang dauerte 1 Minute. Die Anzahl der Siliciumscheiben, die für eine Mn-Konzentration präpariert wurden, richtete sich nach der zur Verfügung stehenden TXRF-Messzeit. Um eine aussagekräftige Statistik zu erhalten, wurden möglichst mehrere Siliciumscheiben präpariert. So lag die Anzahl der präparierten Wafer zwischen zwei und sieben für eine Mn-Konzentration.

Fließschema 4.1 gibt den Ablauf der Probenpräparation wieder.

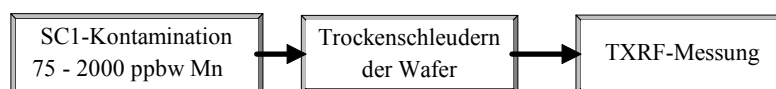


Abb. 4.1: Fließschema der Probenpräparation aus SC1-Lösungen.

4.1.2 Adsorptionsverhalten Homogenität der Metallverteilung

Es konnte festgestellt werden, dass nach der SC1-Kontamination und dem sich anschließenden Abspülen mit Wasser eine inhomogene Oberflächenbelegung resultierte. Dies wird an einem Beispiel in der Tabelle 4.1 veranschaulicht. Es handelt sich dabei um eine Mehrpunktmessung der identischen Siliciumscheibe. Durch den Spülschritt mit Wasser wird die enorme Standardabweichung der einzelnen TXRF-Messungen verursacht. Die Kontaminationen lagen dadurch teilweise unter der Nachweisgrenze der direkten TXRF-

Messung. Es ist auch denkbar, dass Flächen auf der Siliciumscheibe existieren, welche nicht mehr kontaminiert sind. Ein sich noch anschließender Spülschritt mit verdünnter HNO_3 führt nahezu zur vollständigen Desorption des Mangans auf der Oberfläche (siehe Kap. 4.5). Alle Messpunkte liegen unterhalb der Nachweisgrenze der direkten TXRF-Analytik.

TXRF-Mehrpunktmessung [10^{11} Atome/ cm^2]	Streuung über die Scheibe [%]	TXRF-Mehrpunktmessung nach Abspülen des Wafers mit H_2O [10^{11} Atome/ cm^2]	Streuung über die Scheibe [%]
$55,5 \pm 8,96$	± 16	$9,02 \pm 5,25$	± 58

Tab. 4.1: TXRF-Messung: Mn-Belegung auf der identischen Siliciumscheibe vor und nach dem Abspülen mit H_2O . Die inhomogene Verteilung des Mangans auf der Siliciumscheibe wird durch die hohe Standardabweichung der Mehrpunktmessung deutlich.

Ein notwendiges Kriterium zur Bestimmung der TRR-Werte mit TXRF ist jedoch eine homogene Oberflächenbelegung ohne große Schwankungen der Einzelmessungen einer Siliciumscheibe, welche mit direkter TXRF noch sicher quantifiziert werden können. Nach der Kontamination im SC1-Bad wurden die Siliciumscheiben vor dem Trockenrotieren auf der Waferschleuder deshalb nicht mit Wasser abgespült. Diese Vorgehensweise sollte für ausreichend hohe Mangankonzentrationen auf den Siliciumscheiben sorgen und eine homogene Verteilung auf der gesamten Oberfläche garantieren.

Nach 10 Minuten Tauchzeit in eine SC1-Lösung ergeben sich folgende Mangan-Oberflächenbelegungen.

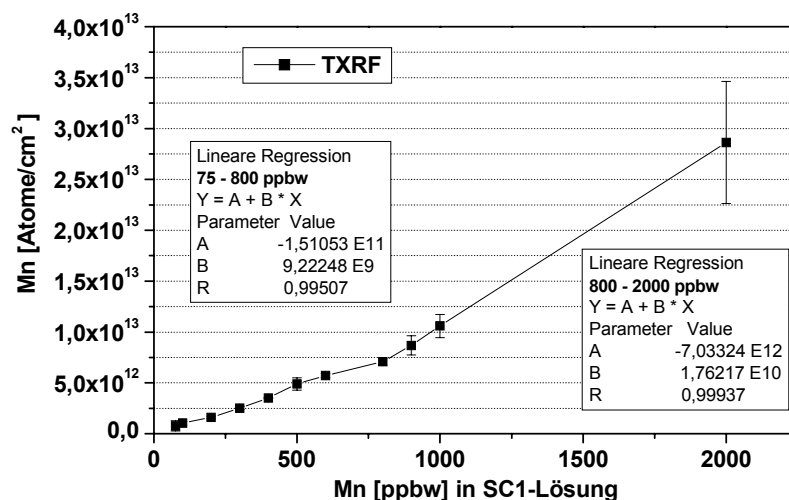


Abb.4.2: gemessene TXRF-Oberflächenbelegung in Abhängigkeit der Mn-Konzentration in der SC1-Lösung. Die Fehlerbalken zeigen die Streuung der Mittelwerte, welche sich aus den Mn-Oberflächenbelegungen von zwei bis sieben Siliciumscheiben pro Messwert ergeben.

Die konzentrationsabhängigen Kontaminationsexperimente zeigen einen deutlichen Zusammenhang zwischen der Mangankonzentration in der SC1-Lösung und der mittels TXRF gemessenen Oberflächenbelegung. Mit steigender Mn-Menge in der SC1-Lösung nimmt auch die Oberflächenbelegung zu. Dabei zeigt sich ein bemerkenswerter Zusammenhang. Bis zu einer Mn-Konzentration von 800 ppbw geht aus der Steigung der

Regressionsgeraden hervor, dass 1 ppbw Mn in der SC1-Lösung eine Mn-Belegung von etwa 9×10^9 Atome/cm² auf der Silicioberfläche zur Folge haben (linke Regressionswerte in der Grafik). Unter Berücksichtigung der hohen Mn-Konzentrationen von 800-2000 ppbw resultiert aus der linearen Regression eine Mn-Oberflächenbelegung von $1,76 \times 10^{10}$ Atomen/cm² ppbw in der SC1-Lösung (rechte Regressionswerte in der Grafik). Der Vergleich der Regressionsdaten in Abbildung 4.2 verdeutlicht, dass sich die Steigungen etwa um den Faktor 2 unterscheiden. TXRF-Untersuchungen einer Siliciumprobe, die aus einer mit 10 ppmw Mn-verunreinigten SC1-Lösung präpariert wurde (nicht dargestellt in Abb. 4.2), zeigt einen drastischen Anstieg der Oberflächenbelegung auf 2×10^{15} Atome/cm². Dies würde einer Adsorptionsrate von etwa 2×10^{11} Atomen/cm² pro ppbw in der SC1-Lösung entsprechen. Offensichtlich steht die Zunahme der Manganadsorption im Zusammenhang mit der beobachteten stärkeren H₂O₂-Zersetzung mit zunehmender Mn-Konzentration in der SC1-Lösung.

Bei hohen Mn-Belegungen zeigt sich ein ausgeprägter Filmcharakter von durchschnittlich 86 % auf der Silicioberfläche. Dieser hohe Filmanteil des Mangans wurde auf Siliciumscheiben festgestellt, die aus einer mit 2 ppmw verunreinigten SC1-Lösung präpariert wurden. Erhöht man den Mangangehalt auf 15 bzw. 20 ppmw in der SC1-Lösung, sinkt der Filmanteil der Manganbelegung auf 42 bzw. 33 %. Diese Eigenart geht aus winkelabhängigen TXRF-Messungen hervor und wird im dem Kapitel 4.7 ausführlicher behandelt.

Die direkten TXRF-Messungen zeigen, dass die Standardabweichungen des Mittelwertes auf einer Siliciumscheibe bei den geringfügig kontaminierten Proben ansteigen. Dies gilt insbesondere für die Siliciumscheiben, welche bei 75 und 100 ppbw Mn in der SC1-Lösung präpariert wurden. Um einen Einblick in die Streuung der Mehrpunktmessungen zu gewähren, sind diese in der nachstehenden Tabelle zusammengefasst.

Mn in der SC1-Lösung [ppbw]	TXRF [10^{11} Atome/cm ²]	Streuung vom Mittelwert [%]
75	$7,77 \pm 4,97$	$\pm 64,0$
100	$10,0 \pm 3,73$	$\pm 37,3$
200	$16,1 \pm 3,63$	$\pm 22,5$
300	$25,2 \pm 3,57$	$\pm 14,2$
400	$35,1 \pm 4,44$	$\pm 12,6$
500	$49,0 \pm 4,62$	$\pm 9,4$
600	$57,2 \pm 4,04$	$\pm 7,0$
800	$70,8 \pm 6,86$	$\pm 9,7$
900	$86,9 \pm 7,13$	$\pm 8,2$
1000	$106 \pm 7,99$	$\pm 7,5$
2000	$287 \pm 36,3$	$\pm 12,6$

Tab. 4.2: Streuung der TXRF-Messungen vom Mittelwert.

Die starken Schwankungen der 75 ppbw-Proben sind darauf zurückzuführen, dass die Mn-Oberflächenbelegungen teilweise unterhalb des Detektionslimits liegen. Erst ab einer

Konzentration von 100 ppbw Mn in der SC1-Lösung zeigen alle Messpunkte eine Mn-Verunreinigung. Die Standardabweichung vom Mittelwert erreicht ab $3,5 \times 10^{12}$ Mn-Atome/cm² einen in etwa konstanten Wert von durchschnittlich 10 %.

Die maximale Fläche, die auf einem 150 mm-Wafer durch TXRF gemessen werden kann, beträgt etwa 65 % der gesamten Waferoberfläche. Dieses vollständige Mapping umfasst 221 Messpunkte und nimmt eine Messzeit von etwa 48 Stunden in Anspruch. Natürlich konnten diese zeitraubenden Messungen für den wesentlichen Teil der Proben nicht realisiert werden. Um dennoch einen hohen Probendurchsatz zu gewährleisten, wurden auf einer kontaminierten 150 mm-Siliciumscheibe mindestens 20 Punkte gemessen.

In Vorversuchen konnte beobachtet werden, dass sich bezüglich der Streuungen vom Mittelwert bei unterschiedlichen Flächenmappings auf 150 mm-Siliciumscheiben keine nennenswerten Differenzen ergeben. Dies wurde aus stichprobenartigen Tests ersichtlich und ist in der nachfolgenden Tabelle veranschaulicht.

Messpunkte auf 150 mm Scheiben	Mn-Belegung [10 ¹¹ Atome/cm ²]	Streuung [%]	Gesamtfläche eines 150 mm Wafers [%]
20*	70,8 ± 6,86	± 9,7	ca. 6,0
221	72,7 ± 7,28	± 10,0	ca. 65

* 3 Scheiben je 20 Punkte gemessen

Tab. 4.3: Vergleich der Streuungen vom Mittelwert für verschiedene Flächenmappings.

Ein TXRF-Mapping, das nur 6 % der Gesamtoberfläche umfasst, repräsentiert die Oberflächenbelegung ähnlich zuverlässig wie eine flächendeckende Messung der Siliciumscheibe.

4.1.3 VPD-TXRF von SC1-kontaminierten Siliciumscheiben

Im folgenden Unterkapitel werden die Mn-TRR-Werte der aus SC1-Lösungen kontaminierten Proben diskutiert. Wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, setzt sich die Total Recovery Rate – *TRR* – aus dem Produkt von Collecting Efficiency – *CE* – und Recovery Rate – *RR* – zusammen (Kap. 1.5, Gl. 1.3).

Die Collecting Efficiency ist ein Maß für die Effektivität des Einsammelprozesses und wird im Wesentlichen durch die Chemie des Analyten und durch die Wechselwirkungsprozesse des zu untersuchenden Elements mit der Siliciooberfläche bestimmt.

Die Recovery Rate berücksichtigt beispielsweise durch den VPD-Rückstand verursachte Massenabsorptionseffekte und andere physikalische Phänomene, die während der TXRF-Messung auftreten können. Diese können sogenannte Enhanceeffekte, escape-oder spurious-peaks sein ^[25,52].

4.1.4 Probenpräparation

Die Mn-kontaminierten Proben wurden zunächst mit direkter TXRF gemessen, nach einem anschließenden VPD-Experiment mit einem 200 µl-DSE-Tropfen aufkonzentriert und auf der abgerollten Siliciumscheibe mit Hilfe einer Infrarot-Lampe eingetrocknet. Darauf erfolgte die TXRF-Messung des eingetrockneten VPD-Rückstandes. Für den Abrollprozess wurde

die DSE-Lösung nach Shimono verwendet. Diese setzt sich aus $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{HF}$ (98,5 % / 1 % / 0,5 %) zusammen ^[23,47].

Die externe Quantifizierung erfolgte mit dem 1ng Ni-Standard ^[88,90].

Die Probenpräparation wird anhand des Fließschemas kurz erläutert.

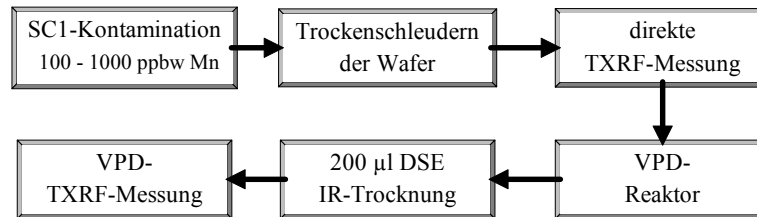


Abb.4.3: Probenpräparation zur Bestimmung der Mn-TRR Werte mittels TXRF.

Die aus der Analyse der VPD-Rückstände erhaltenen Mn-Mengen wurden durch den Aufkonzentrierungsfaktor geteilt und ins Verhältnis der durch direkte TXRF-Messung analysierten Mn-Oberflächenbelegung gesetzt. Daraus resultieren die TRR-Werte des Mangans.

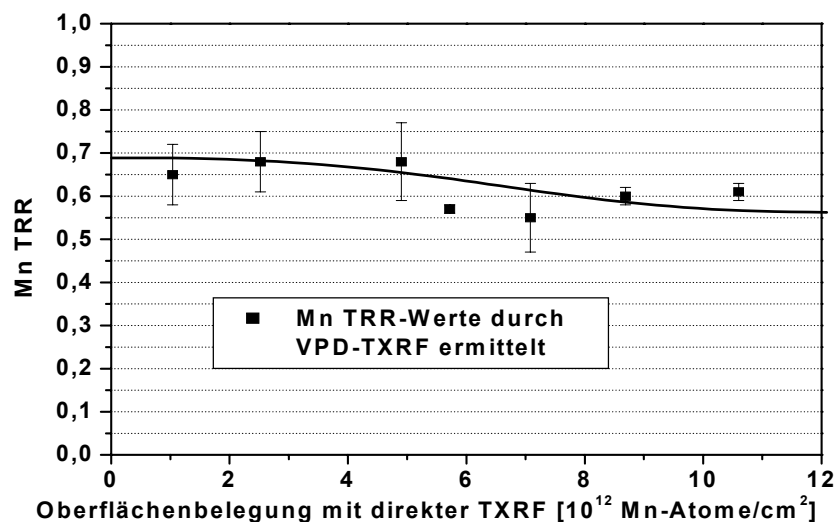


Abb. 4.4: TRR-Werte des Mangans. Die Bestimmung der Mn-Belegung vor dem VPD-Verfahren wurde mit direkter TXRF durchgeführt.

Die TRR-Werte wurden über einen Bereich von $1-10 \times 10^{12}$ Mn-Atome/cm² bestimmt. Zunächst kann in der Abbildung 4.4 beobachtet werden, dass sich die TRR- Mittelwerte des Mangans über einen Bereich von 0,55-0,68 ausdehnen. Dabei zeichnet sich ein konzentrationsabhängiger Trend ab, welcher in der Graphik durch die schwarze Kurve angedeutet wird. Ab einer Mn-Oberflächenbelegung von 5×10^{12} Atomen/cm² verringern sich die TRR-Werte noch deutlicher. Dies ist nicht verwunderlich, da mit zunehmender Oberflächenbelegung auch die Menge an Mangan im aufkonzentrierten und eingetrockneten VPD-Rückstand zunimmt und dadurch die Wahrscheinlichkeit von Massenabsorptionseffekten ansteigt. Die absoluten Mangan-Mengen der mit TXRF gemessenen VPD-Rückstände sind nachfolgend abgebildet.

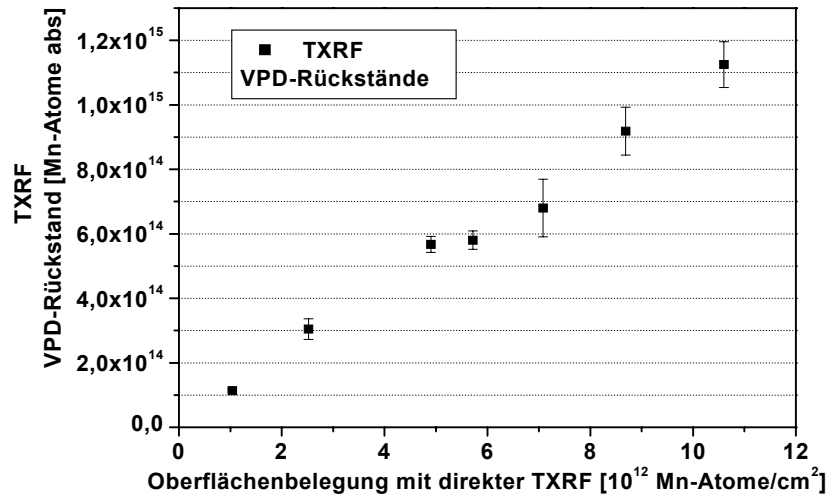


Abb.4.5: Absolute Mangan-Mengen der gemessenen VPD-TXRF-Rückstände in Abhängigkeit der TXRF-Oberflächenbelegung vor VPD.

Unabhängig von der Mn-Oberflächenbelegung liegen alle TRR-Werte deutlich unterhalb 1. Es ergab sich daraus die Frage, ob die Minderbefunde auf Massenabsorptionseffekte zurückzuführen sind oder ob sich das Mangan nach der VPD-Behandlung nicht effektiv einsammeln lässt. Andere Ursachen, welche diese Diskrepanzen hätten erklären können, lagen eventuell in der Art und Weise der TXRF-Kalibrierung. Die nach der SC1-Kontamination auf der Oberfläche vorliegende Mn-Verunreinigung zeigt überwiegend Filmcharakter. Diese charakteristische Eigenschaft geht aus winkelabhängigen TXRF-Messungen hervor. Die filmartigen Kontaminationen werden jedoch mit einem als Partikel vorliegenden 1 ng Nickel-Standard durchgeführt. Näheres zu dieser Thematik wird in Kapitel 4.7 diskutiert.

4.1.5 VPD-TXRF Proben unterhalb des Detektionslimits von direkter TXRF

Bisher wurden nur Proben berücksichtigt, welche mit direkter TXRF noch zuverlässig gemessen werden konnten. In der nachfolgenden Tabelle sind die Mn-Absolutmengen von VPD-DSE Rückständen aufgelistet, die vor dem VPD-Verfahren in SC1-Lösungen mit 10, 30 und 50 ppbw Mn präpariert wurden.

Mn in der SC1-Lösung [ppbw]	Mn absolut im VPD-Rückstand [10^{12} Atome]
10	$6,97 \pm 1,34$
30	$18,05 \pm 0,53$
50	$55,00 \pm 31,6$

Tab. 4.4: absolute Mn-Mengen im VPD-Rückstand mit TXRF gemessen.

4.1.6 Collecting Efficiency der VPD-behandelten Proben

Um Aussagen über die Collecting Efficiency treffen zu können und um möglicherweise nicht eingesammeltes Mangan auf den Siliciumscheiben zu analysieren, wurden die bereits abgerollten Scheiben erneut mit direkter TXRF gemessen. Dabei stellte sich heraus, dass Mangan nach den VPD-Versuchen nur noch vereinzelt auf der Siliciooberfläche zu detektieren ist. Wenn überhaupt noch Mn-Oberflächenbelegungen gemessen werden konnten, lagen diese nahe der Nachweisgrenze von TXRF. Im Wesentlichen konnte jedoch nach dem Abrollprozess kein Mangan mehr detektiert werden. In den folgenden TXRF-Spektren wird dies klar hervorgehoben.

In den Spektren sieht man zum Vergleich zunächst das TXRF-Spektrum einer aus SC1 kontaminierten Manganprobe.

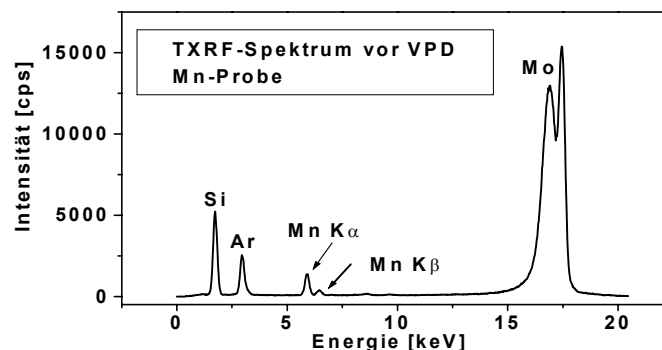


Abb. 4.6: TXRF-Übersichtsspektrum einer Mn-kontaminierten Siliciumprobe. Die Mn-peaks haben eine Energie von 5,9 bzw 6,5 keV.

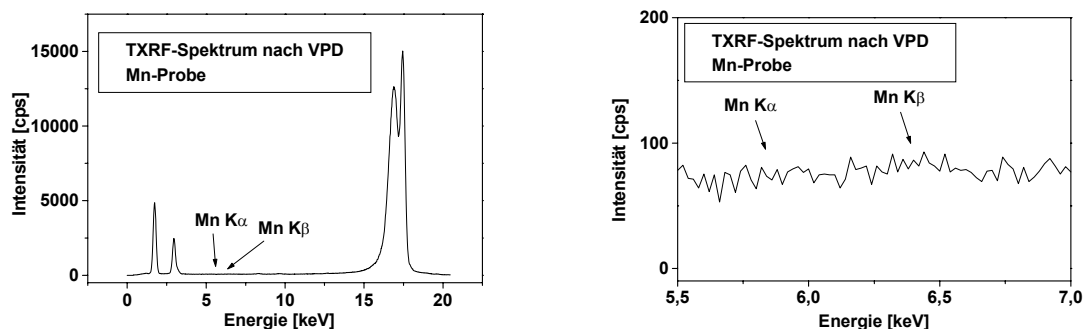


Abb. 4.7: TXRF-Übersichtsspektrum nach dem VPD-Verfahren einer ursprünglich Mn-kontaminierten Siliciumprobe (links) und vergrößerte Mn-Region aus dem abgebildeten Übersichtsspektrum (rechts).

Die Mangan-Region im TXRF-Übersichtsspektrum in Abbildung 4.7 zeigt deutlich, dass nach dem VPD-Prozess und dem anschließenden Einsammeln der Verunreinigungen kein Mangan mehr zu beobachten ist. Eine möglicherweise noch vorhandene Mn-Kontamination geht im Untergrundrauschen verloren.

Aufgrund dieser Ergebnisse konnte gefolgert werden, dass sich das Mangan durch den Abrollprozess im DSE-Tropfen anreichert und zum überwiegenden Teil eingesammelt wird. Andere Versuche unterstützen diese Aussage. In diesen Experimenten zeigte sich, dass sich nach einem zweiten Abrollprozess mit einem erneuten 200 µl DSE-Tropfen kein Mangan im eingetrockneten Rückstand nachweisen lässt. Die Manganmenge liegt unterhalb der Nachweisgrenze von TXRF.

4.1.7 Recovery Rate der behandelten VPD-Proben

Offensichtlich sind die erhaltenen Minderbefunde der Mn-TRR-Werte auf eine deutlich unterhalb 1 liegende Recovery Rate zurückzuführen. Die absoluten Mangan-Mengen, welche sich im eingetrockneten VPD-Rückstand befinden, schließen Massenabsorptionseffekte nicht aus. Andere Autoren weisen darauf hin, dass diese Effekte bereits ab 10^{14} Atomen/cm² stattfinden können^[22]. Die mit TXRF detektierten VPD-Rückstände liegen mit $1,2\text{--}12 \times 10^{14}$ Mn-Atomen deutlich über diesem Bereich. Andere Phänomene wie beispielsweise Enhanceeffekte, Summen-oder Escape-peaks^[52] im TXRF-Spektrum konnten bezüglich des Mangans über den gesamten Zeitraum nicht beobachtet werden.

4.1.8 VPD-TXRF von SC1-kontaminierten Siliciumscheiben Vergleich von externer und interner Kalibrierung

Es standen nun folgende Überlegungen zum Thema Recovery Rate im Vordergrund. Um möglicherweise auftretenden Massenabsorptionseffekten durch den VPD-Rückstand entgegenzuwirken, sollte eine Verdünnung des DSE-Tropfens nach dem VPD-Verfahren die Matrix insgesamt erniedrigen. Diese Vorgehensweise führt sowohl zu einer Verringerung der absoluten Mn-Menge als auch zu einer Verminderung der verbleibenden Verunreinigungen im eingetrockneten VPD-Rückstand.

Durch die Zugabe eines internen Standards vor dem Eintrocknen des DSE-Tropfens sollte sowohl das Mangan als auch der Standard im eingetrockneten VPD-Rückstand die gleiche Matrix erfahren. Möglicherweise auftretende Absorptionseffekte sollten dadurch für den Analyten und den Standard ähnliche Auswirkungen hervorrufen und sich eventuell gegenseitig kompensieren. Für die interne Kalibrierung wurde Rubidium gewählt, da es als Verunreinigung äußerst selten in Erscheinung tritt. Zudem konnte auf positive Erfahrungswerte bezüglich der TXRF-EXTRA II A zurückgegriffen werden^[88,89]. Seit Jahren kommt Rubidium in der Spurenanalytik als interner Standard zum Einsatz.

4.1.8.1 Probenpräparation

Bis zu dem Verdünnungsschritt mit 1 %iger HNO₃ waren die Präparationsschritte zu den bisher aus SC1-kontaminierten Mn-Proben identisch. Nach jedem Abrollvorgang wurde das Volumen des DSE-Tropfens mit einer Pipette bestimmt.

Zur internen Kalibrierung wurde eine Rubidium-Menge gewählt (10 µl 100 ppbw-Lösung), welche mit 1 ng gleich der des externen Ni-Standards war. Durch die Verdünnung des DSE-Tropfens auf 1 ml und der Analyse von 10 µl lag die Absolutmenge des Mangans maximal bei 1 ng entsprechend 10^{13} Mn-Atomen.

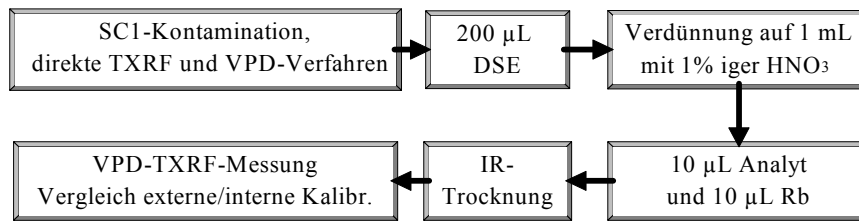


Abb. 4.8: Probenpräparation zum Vergleich zwischen externer und interner TXRF Kalibrierung.

4.1.8.2 Vergleich von externer und interner TXRF-Kalibrierung

Die durch externe Kalibrierung erhaltenen Mn-TRR-Werte liegen bei durchschnittlich $0,66 \pm 0,04$. Im Vergleich zu den bereits in Abbildung 4.4 diskutierten TRR-Daten des Mangans ergibt sich keine wesentliche Änderung. Die Verdünnung des DSE-Tropfens und die dadurch bewirkte Verringerung der absoluten Mn-Menge im eingetrockneten VPD-Rückstand führen nicht zur erwarteten Steigerung der TRR-Werte.

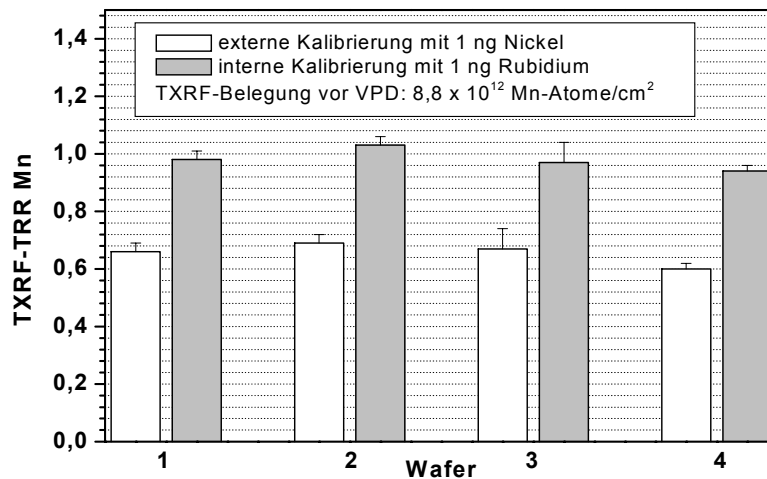


Abb.4.9: Vergleich der Mn-TRR-Werte bei unterschiedlicher Kalibrierung, durchschnittliche TXRF-Ausgangsbelegung vor VPD: $8,8 \times 10^{12}$ Mn-Atome/cm². Pro Wafer wurden $4 \times 10 \mu\text{L}$ DSE-Lösung analysiert. Daraus ergeben sich die Fehlerbalken.

Dagegen erreichen die durch interne Kalibrierung erhaltenen Resultate nahezu den Optimalwert von 1. Diese liegen bei $0,98 \pm 0,04$.

Um bei diesen Versuchen wirklich ausschließen zu können, dass die Absolutmenge des Mangans im eingetrockneten VPD-Rückstand die niedrigen TRR-Werte verursacht, wurden noch niedrigere Mn-Konzentrationen für die folgenden Versuche ausgewählt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.10 dargestellt.

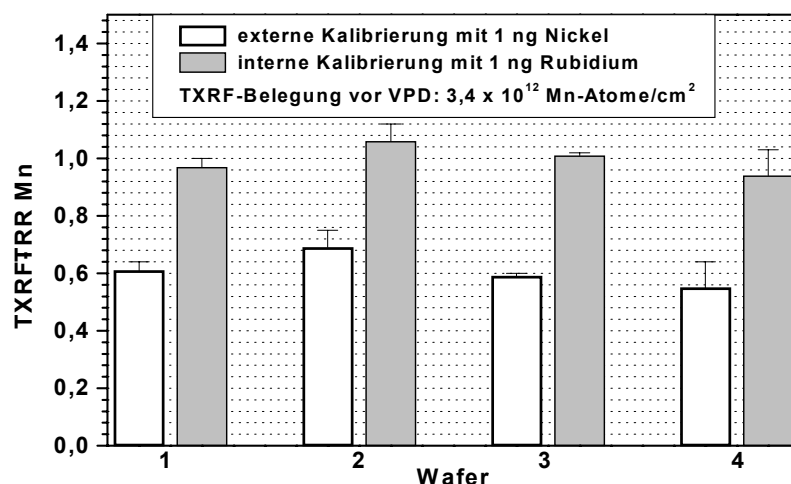


Abb. 4.10: Vergleich der Mn-TRR-Werte bei unterschiedlicher Kalibrierung, durchschnittliche TXRF-Ausgangsbelegung vor VPD: $3,4 \times 10^{12}$ Mn-Atome/cm². Pro Wafer wurden $4 \times 10 \mu\text{l}$ DSE-Lösung analysiert. Daraus ergeben sich die Fehlerbalken.

Die Ergebnisse der internen Kalibrierung stimmen im Wesentlichen mit den Resultaten aus Abbildung 4.9 überein.

Die aus der externen Kalibrierung erhaltenen TRR-Werte liegen mit durchschnittlich $0,61 \pm 0,06$ sogar niedriger als die in Abbildung 4.9 erhaltenen Resultate. Es ist zu beobachten, dass eine weitere Verringerung der absoluten Mn-Menge im VPD-Rückstand keine Veränderung der Ergebnisse zur Folge hat.

Die durch interne Rb-Kalibrierung erhaltenen Mn-TRR-Werte bewegen sich bei $1,00 \pm 0,05$. Die mit TXRF gemessenen Mn-Mengen im eingetrockneten VPD-Rückstand aus den beiden Versuchsreihen sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst.

TXRF vor VPD [Atome/cm ²]	Mn abs. im VPD- Rückstand [Atome] (externe Kalibr. 1 ng Ni)	Mn- TRR	Mn abs. im VPD- Rückstand [Atome] (interne Kalibr. 1 ng Rb)	Mn- TRR	Rb im VPD-Rückstand [Atome] (externe Kalibr. 1 ng Ni)
$3,4 \times 10^{12}$	$3,71 \times 10^{12}$	0,61	$6,09 \times 10^{12}$	1,00	$4,34 \times 10^{12}$
$8,8 \times 10^{12}$	$10,2 \times 10^{12}$	0,66	$15,2 \times 10^{12}$	0,98	$4,70 \times 10^{12}$

Tab. 4.5: Vergleichende Übersicht der anhand externer und interner Kalibrierung erhaltenen absoluten Mn-Mengen im VPD-Rückstand. Es sind die Durchschnittswerte aus jeweils vier Siliciumscheiben dargestellt. Die angegebene Rubidiummenge in der rechten Spalte bezieht sich auf die externe Kalibrierung durch den Ni-Standard. Die pipettierte Rubidiummenge als interner Standard beträgt 1 ng bzw. $7,05 \times 10^{12}$ Atome. Die Ausgangsbelegungen von $3,4 \times 10^{12}$ Atomen/cm² und $8,8 \times 10^{12}$ Atomen/cm² entsprechen über die Fläche einer 150 mm Scheibe gerechnet einer Absolutmenge von $59,84 \times 10^{13}$ bzw. $154,88 \times 10^{13}$ Mn-Atomen.

Bemerkenswert in der Tabelle sind die im VPD-Rückstand durch externe Kalibrierung mit dem Ni-Standard ermittelten Rubidiummengen. Diese liegen deutlich unterhalb der 1 ng Rb entsprechenden Menge von $7,05 \times 10^{12}$ Atomen. Offensichtlich wird Rubidium durch die Matrix des VPD-Rückstandes dahingehend beeinflusst, dass Absorptionseffekte die

Röntgenfluoreszenz des Rubidiums verringern. Diese führen letztendlich zu einem Minderbefund des Metalls. Unabhängig durchgeführte Untersuchungen können diese Vermutung jedoch nicht bestätigen. In diesen Versuchen zeigte sich, dass Rb auch ohne Matrix des VPD-Rückstandes deutlich unterhalb der erwarteten Menge von $7,05 \times 10^{12}$ (1 ng Rb) durch TXRF detektiert wird. Die durch TXRF-Messungen ermittelten $5,09 \times 10^{12}$ Rb-Atome entsprechen einer Recovery Rate von 0,72 und liegen nur geringfügig über denen in Tabelle 4.5 gezeigten Werten von $4,34$ bzw. $4,70 \times 10^{12}$ Rb-Atomen. Die Ursache der geringen Wiederfindungsrate des Rubidiums könnte unter anderem auf die externe Kalibrierung mit dem 1ng Ni-Standard zurückzuführen sein. Weitere Einzelheiten dazu werden in den Kapiteln 4.4 und 4.7 diskutiert.

Anhand der gewonnenen Daten bezüglich des Rubidiums kann nun einfach veranschaulicht werden, welche Gründe für die Diskrepanzen der Mn-TRR-Werte bei unterschiedlicher Kalibrierung verantwortlich sind.

Wie bereits erwähnt, findet die Quantifizierung des Analyten nach folgender Kalibrierungsgleichung statt ^[53]:

$$C_{\text{unbek}} = C_{\text{stand}} \times \frac{Ips_{\text{unbek}}}{Ips_{\text{stand}}} \times \frac{\varepsilon_{\text{stand}}}{\varepsilon_{\text{unbek}}} \quad (\text{Glg. 4.1})$$

C – Konzentration

unbek - unbekanntes Element

stand - interner oder externer Standard

Ips - Impulse pro Sekunde

ε - relative Empfindlichkeit des Instruments

Bei der internen Kalibrierung entspricht die eingesetzte Menge C_{stand} des Rubidiums 1 ng ($7,05 \times 10^{12}$ Atome). Diese Menge befindet sich in 10 µl einer 100 ppbw Rb-Lösung. Die für die Quantifizierung erforderlichen Rb-counts werden aus den TXRF-Spektren entnommen. Kommt es zu einer verminderten Fluoreszenzstrahlung des Rubidiums, resultiert daraus nach der oben gezeigten Kalibrierfunktion eine Überbewertung des Analyten C_{unbek} .

Die in der Tabelle 4.5 dargestellten Werte von $4,34$ bzw. $4,70 \times 10^{12}$ Rb-Atomen entsprechen einer Wiederfindung von 0,62 bzw. 0,67. Dies ist eine Differenz von durchschnittlich 0,35 zum Optimalwert der Wiederfindungsrate von 1. Es ist augenscheinlich, dass die Differenz der bei unterschiedlicher Kalibrierung auftretenden Mn-TRR-Werte ebenfalls durchschnittlich 0,35 beträgt.

Abgesehen von diesen Befunden war es bis zu diesem Zeitpunkt nicht möglich, quantitative Aussagen über die Absorptionseffekte bezüglich des Mangans durch den VPD-Rückstand zu treffen. Dagegen konnte festgestellt werden, dass eine Reduzierung aller im DSE-Tropfen befindlichen Verunreinigungen durch den Verdünnungsschritt bezüglich der externen Kalibrierung nicht zu der vermuteten Steigerung der Mn-TRR-Werte führt. Diese Vorgehensweise sollte die Matrix im eingetrockneten Rückstand verringern und somit die Wahrscheinlichkeit von Absorptionseffekten herabsetzen.

Die interne Kalibrierung der VPD-Rückstände führt zu hohen Mn-TRR-Werten von etwa 1. Es ist jedoch anzunehmen, dass diese Steigerung der TRR-Werte im Vergleich zur externen Kalibrierung nicht auf die dadurch detektierte 'reale' Mn-Menge im eingetrockneten VPD-Rückstand zurückzuführen ist, sondern auf die niedrige Recovery Rate des Rubidiums von

durchschnittlich 0,65. Die Recovery Rate des Rubidiums bezieht sich auf die externe Kalibrierung des Ni-Standards.

4.1.9 Vergleich von TXRF und AAS

Der Vergleich zwischen interner und externer TXRF-Kalibrierung konnte keine wesentlichen Erkenntnisse über die Massenabsorptionscharakteristik des Mangans durch den VPD-Rückstand bringen. Da sich auch durch die Reduzierung der Matrix im VPD-Rückstand keine nennenswerten Steigerungen der Mn-TRR-Werte ergaben, spielen Massenabsorptionseffekte offensichtlich keine Rolle. Um die Kalibrierungsproblematik der TXRF aus neutraler Sicht beurteilen zu können, wurde die Atom-Absorptions-Spektrometrie als weitere Analysemethode hinzugezogen. Zusätzlich wurden die Mn-TRR-Werte auch mit Hilfe von einem weiteren TXRF-Gerät bestimmt (EXTRA II A). Die Kalibrierung von TXRF EXTRA II A wird mit Hilfe eines internen Standards (Rb) durchgeführt.

Für die Quantifizierung des Mangans mit AAS kam überwiegend das Kalibriergeradenverfahren zur Anwendung.

4.1.9.1 Probenpräparation

Die Probenpräparation stimmt im Wesentlichen mit den vorherigen Experimenten überein. Im Unterschied zu diesen wurde der DSE-Tropfen nach dem Verdünnungsschritt portionsweise an AAS und TXRF aufgeteilt.

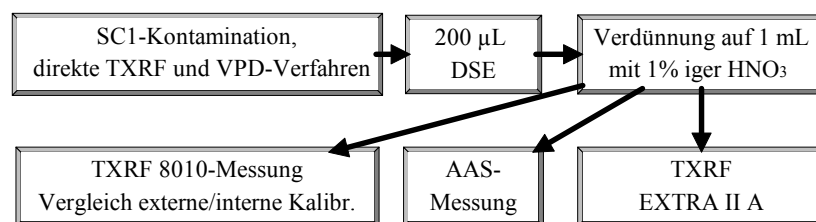


Abb. 4.11: Fließschema der Probenpräparation zum Vergleich der Mn-TRR-Werte zwischen AAS und TXRF.

Für den Vergleich der unterschiedlichen Analysemethoden wurden wiederum zwei Konzentrationsbereiche des Mangans ausgewählt. Die höheren durch direkte TXRF-Messungen ermittelten Ausgangsbelegungen lagen bei $8,5 \times 10^{12}$ Atome/cm², die niedrigeren bei $3,7 \times 10^{12}$ Atome/cm².

4.1.9.2 Vergleich der Mn-TRR-Werte von VPD-AAS und VPD-TXRF Kontamination aus SC1-Lösungen

Die Ursachen für die großen Unterschiede der durch externe und interne TXRF 8010-Kalibrierung erhaltenen Mn-TRR-Werte wurden bereits diskutiert. Die Vermutung, dass die hohen Mn-TRR-Werte der internen TXRF 8010-Kalibrierung nicht auf 'reale' Mn-Mengen im VPD-Rückstand zurückzuführen sind, wird durch die deutlich unterhalb 1 liegenden TRR-Werte von AAS in Abbildung 4.12 untermauert.

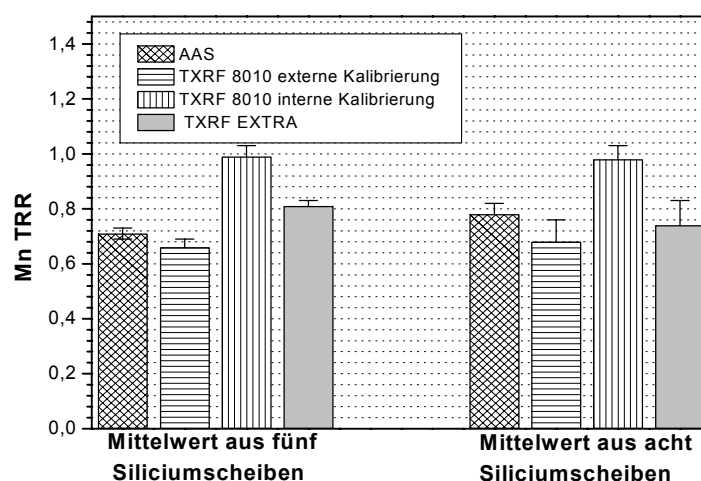


Abb. 4.12: Vergleich der Mn-TRR-Werte, welche durch verschiedene Analysemethoden ermittelt wurden. Die direkte TXRF-Messung ergab eine Mn-Oberflächenbelegung von durchschnittlich $8,5 \times 10^{12}$ Atomen/cm² (linke Balken in der Graphik) und $3,7 \times 10^{12}$ Atomen/cm² (rechte Balken in der Graphik).

AAS ist im Vergleich zur TXRF von eventuell auftretenden Rückstandseffekten nicht betroffen und ist daher als einzige Methode in der Lage, die Mn-Konzentrationen unabhängig von Matrixeffekten zu analysieren.

Auch TXRF EXTRA II A liegt mit Mn-TRR-Werten deutlich unterhalb 1.

Es ist augenscheinlich, dass sich die Mn-TRR-Werte in den beiden untersuchten Konzentrationsbereichen des Mangans in Abbildung 4.12 nicht wesentlich voneinander unterscheiden. Diese sind in Tabelle 4.6 zusammengefasst.

TXRF vor VPD [Mn-Atome/cm ²]	AAS TRR Mn	TXRF 8010 ext. Kalibr.:TRR Mn	TXRF 8010 int. Kalibr.:TRR Mn	TXRF EXTRA TRR Mn
$8,5 \times 10^{12}$	$0,71 \pm 0,02$	$0,66 \pm 0,03$	$0,99 \pm 0,04$	$0,81 \pm 0,02$
$3,7 \times 10^{12}$	$0,78 \pm 0,04$	$0,68 \pm 0,08$	$0,98 \pm 0,05$	$0,74 \pm 0,09$

Tab. 4.6: Übersicht der Mn-TRR-Werte, welche mit unterschiedlichen Analysemethoden bestimmt wurden.

Die TRR-Ergebnisse von AAS und TXRF EXTRA stimmen gut überein. Die mit TXRF 8010 durch externe Kalibrierung erhaltenen Mittelwerte liegen vergleichsweise etwas niedriger als die Resultate von AAS und TXRF EXTRA. Möglicherweise sind diese Unterschiede auf die bereits angesprochenen Absorptionseffekte des Mangans durch die Matrix des VPD-Rückstandes zurückzuführen. Unter Berücksichtigung der Fehlerbalken kann dahingehend jedoch nur von einer Tendenz gesprochen werden.

Bemerkenswert ist, dass sowohl AAS als auch TXRF EXTRA nicht annähernd an eine TRR-Rate von 1 heranreichen. Die Differenz zum TRR-Wert von 1 des Mangans liegt bei etwa 0,25. Die Aufmerksamkeit galt deshalb der Frage, welche Ursachen für diese Differenz verantwortlich sein könnten.

Im Verlauf der Untersuchungen konnte bezüglich der Collecting Efficiency festgestellt werden, dass sich Mangan durch den Abrollprozess nach VPD sehr effektiv einsammeln

ließ. Aus diesen Befunden folgte die Erkenntnis, dass die Collecting Efficiency des Mangans nahezu den Wert von 1 erreicht.

Aus den bisher durchgeführten Experimenten mit AAS und TXRF EXTRA war ersichtlich, dass diese Methoden vergleichbare und vor allem reproduzierbare Ergebnisse lieferten. Es gab deshalb auch keinen Anlass dazu, an der Zuverlässigkeit dieser Analysemethoden zu zweifeln. Bis zu diesem Zeitpunkt waren alle für die Bestimmung der TRR-Werte erforderlichen Parameter bis auf die direkte TXRF-Messung analysiert worden.

Wie bereits erwähnt, wurden die aus der Analyse der VPD-Rückstände erhaltenen Mn-Mengen durch den Aufkonzentrierungsfaktor geteilt und ins Verhältnis der durch direkte TXRF-Messung analysierten Mn-Oberflächenbelegungen gesetzt. Daraus resultierten letztendlich die TRR-Werte des Mangans. Demnach sind alle bisher erhaltenen TRR-Ergebnisse von der Zuverlässigkeit der direkten TXRF-Messung abhängig. Aus diesem Grund sollte in den folgenden Experimenten dieser Parameter gezielt untersucht werden.

4.2

Probenpräparation aus wässrigen Mn-Lösungen

In den vorangegangenen Versuchen wurden die Mn-Kontaminationen auf den Siliciumscheiben ausschließlich durch Eintauchen in SC1-Lösungen erhalten. Aus flächendeckenden Messungen durch direkte TXRF ging hervor, dass die Kontaminationen homogen über die ganze Siliciumfläche verteilt waren. Es konnte dadurch angenommen werden, dass die Mn-Oberflächenbelegungen durch ein 20 Punkte-Mapping zuverlässig erfasst wurden. Dies bestätigten auch die geringen Streuungen vom Mittelwert der gemessenen Siliciumscheiben. Eine durch Inhomogenitäten der Kontamination verursachte 'falsche' Mn-Ausgangsbelegung kam deshalb als Ursache für die unterhalb 1 liegenden Mn-TRR-Werte nicht in Frage.

Winkelabhängige Messungen der SC1-kontaminierten Scheiben zeigen, dass die Mangan-Kontaminationen überwiegend Filmcharakter aufweisen.

Um den direkten Vergleich zu einer anderen Präparationsweise zu ermöglichen, wurde Mn aus wässrigen Lösungen kontaminiert. Diese Art erlaubt es ebenso wie die SC1-Kontamination, die Mn-Verunreinigungen filmartig auf der Siliciumoberfläche zu adsorbieren. Es konnte auf Grund der bisher gewonnenen TRR-Daten nicht ausgeschlossen werden, dass die Präparationsart an sich einen Einfluss auf die Bestimmung der Oberflächenbelegung mit direkter TXRF ausübt.

Auch bei diesen Experimenten wurden mehrere Analysemethoden miteinander verglichen.

4.2.1 Probenpräparation

Auch hier sind die einzelnen Präparationsschritte im Wesentlichen mit den vorherigen Experimenten übereinstimmend. Der Unterschied liegt nur darin, dass bei diesen Versuchsreihen anstelle von SC1-Lösungen wässrige Mn-Lösungen als Verunreinigungsquelle eingesetzt wurden. Die Kontaminationen erfolgten aus sauren $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen bei pH 3,75. Die Siliciumscheiben wurden in 200 ppbw und 1000 ppbw Mn-Bäder für 10 Minuten getaucht und anschließend trockenrotiert.

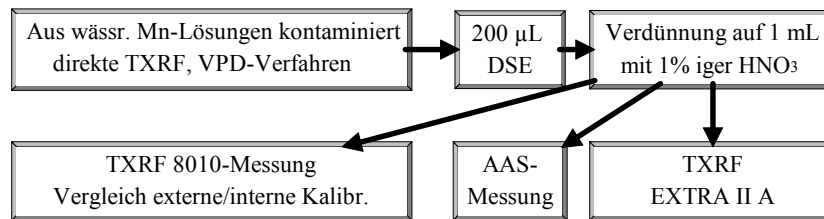


Abb. 4.12: Fließschema der Probenpräparation zum Vergleich der Mn-TRR-Werte zwischen AAS und TXRF.

4.2.2 Vergleich der Mn-TRR-Werte von VPD-AAS und VPD-TXRF Kontamination aus wässrigen Lösungen

Die mittels direkter TXRF gemessenen Mn-Oberflächenbelegungen zeigten Werte von $8,3 \times 10^{12}$ Atome/cm² bzw $1,0 \times 10^{12}$ Atome/cm².

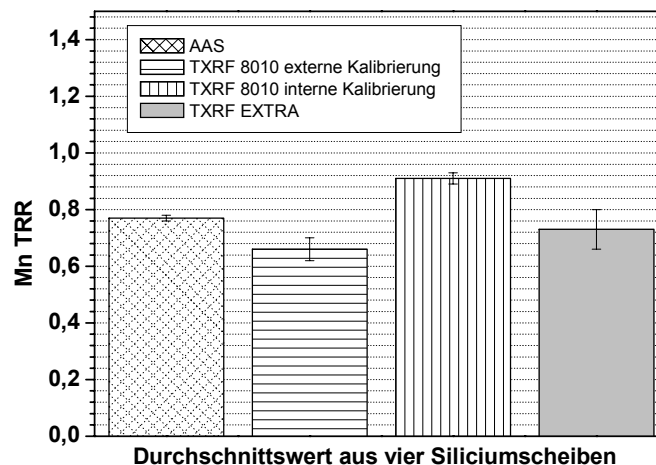


Abb. 4.13: Vergleich der durch verschiedene Analysemethoden ermittelten Mn-TRR-Werte. Die durch direkte TXRF-Messung ermittelte Mn-Oberflächenbelegung lag bei durchschnittlich $8,3 \times 10^{12}$ Atomen/cm².

Es zeigt sich in Abbildung 4.13 ein vergleichbares Bild zu den Mn-TRR-Werten, welche ursprünglich aus SC1-Lösungen kontaminiert wurden (Abb. 4.12). Auch in Abbildung 4.13 stimmen die TRR-Ergebnisse von AAS und TXRF EXTRA gut überein. Dagegen liegen die mit TXRF 8010 durch externe Kalibrierung erhaltenen Mittelwerte vergleichsweise etwas niedriger als die Resultate von AAS und TXRF EXTRA. Auch unter Berücksichtigung der Fehlerbalken sind diese Unterschiede zwischen AAS und der durch externe TXRF 8010-Kalibrierung ermittelten Daten eindeutig zu erkennen. Die Mn-TRR-Werte, welche durch interne Kalibrierung gewonnen wurden, liegen diesmal deutlich unterhalb 1. Vergleichsweise dazu zeigten die aus SC1 kontaminierten Mn-Proben TRR-Werte von ca. 1 (Tab. 4.6). Verantwortlich für diese unterschiedlichen Mn-TRR-Daten der internen TXRF-Kalibrierung sind unter anderem die verschiedenen Rb-counts, die aus den TXRF-Spektren der jeweiligen VPD-Rückstände entnommen werden. Wie aus Gleichung 4.1 hervorgeht, besteht ein linearer Zusammenhang zwischen dem internen Standard und den daraus ermittelten

Konzentrationen des Mangans. Die bei der TXRF-Analyse beobachteten abweichenden Fluoreszenzintensitäten des Rubidiums spiegeln sich deshalb in der quantifizierten Mn-Menge wieder und beeinflussen somit auch die Mn-TRR-Werte.

Eventuell spielen in diesem Fall die verschiedenen Präparationsarten vor dem VPD-Verfahren die entscheidende Rolle. Sowohl die aus SC1-Lösungen als auch aus wässrigen Lösungen präparierten Siliciumscheiben wurden anschließend nicht mit Wasser gespült, sondern sofort 'trockenrotiert'. Der Begriff 'trocken' trifft auf die Siliciumscheiben nicht zu. In Wirklichkeit befindet sich auf der Siliciooberfläche ein mit dem bloßen Auge nicht erkennbarer Wasserfilm, dessen Dicke von der Rotationsgeschwindigkeit^[86, 103] und der Dauer der Rotation der Waferschleuder abhängt^[103]. Demnach bleibt auf den SC1-behandelten Proben nach dem Abrotieren ein geringer Teil der SC1-Lösung zurück. Insbesondere Ammoniumkationen NH_4^+ stellen dadurch eine zusätzliche Verunreinigung dar. Dagegen handelt es sich bei den aus wässrigen Lösungen kontaminierten Proben wahrscheinlich um den eingesetzten verdünnten Standard $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, der nach dem Abrotieren der Scheiben in dem Wasserfilm auf der Oberfläche verbleibt.

Demnach handelt es sich hierbei um zwei unterschiedliche Präparationsarten.

In den durchgeführten Experimenten spielen diese bezüglich der Mn-TRR-Werte der AAS keine Rolle. Sie fallen offensichtlich dann ins Gewicht, wenn analytische Methoden wie beispielsweise TXRF durch Rückstandseffekte beeinflussbar sind.

In der folgenden Graphik werden die Ergebnisse präsentiert, deren TXRF-Ausgangsbelegung vor dem VPD-Verfahren im Bereich von 1×10^{12} Atome/cm² lag.

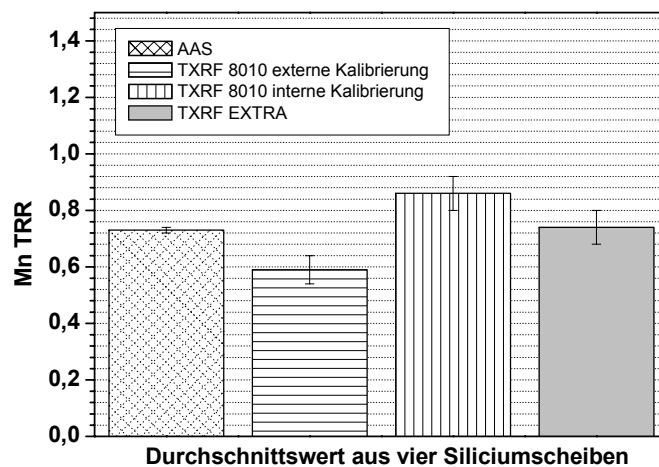


Abb. 4.14: Vergleich der Mn-TRR-Werte, welche durch verschiedene Analysemethoden ermittelt wurden. Die durch direkte TXRF-Messung ermittelte Mn-Oberflächenbelegung lag bei durchschnittlich 1×10^{12} Atomen/cm².

Im Vergleich zu den bereits in Abbildung 4.13 diskutierten Mn-TRR-Werten muss man zu Abbildung 4.14 kaum etwas hinzufügen. Auch hier zeigen sich ähnliche Resultate.

Der unterschiedliche Mn-Kontaminationsbereich von 1×10^{12} und $8,3 \times 10^{12}$ Atome/cm² zeigt auch in dieser Versuchsreihe keinen erkennbaren Einfluss auf die TRR-Werte der unterschiedlichen Analysemethoden. Diese sind in Tabelle 4.7 zusammengefasst dargestellt.

TXRF vor VPD [Mn-Atome/cm ²]	AAS TRR Mn	TXRF 8010 ext. Kalibr.:TRR Mn	TXRF 8010 int. Kalibr.:TRR Mn	TXRF EXTRA TRR Mn
$8,3 \times 10^{12}$	$0,77 \pm 0,01$	$0,66 \pm 0,04$	$0,91 \pm 0,02$	$0,73 \pm 0,07$
$1,0 \times 10^{12}$	$0,73 \pm 0,01$	$0,59 \pm 0,05$	$0,86 \pm 0,06$	$0,74 \pm 0,06$

Tab. 4.7: Übersicht der Mn-TRR-Werte, welche mit unterschiedlichen Analysemethoden bestimmt wurden.

4.3

Probenpräparation durch Aufbringen definierter Mn-Mengen

Als abschließendes Experiment in dieser Versuchsreihe wurden definierte Mn-Mengen auf die SC1-gereinigten Siliciumscheiben aufgebracht. Durch diese Form der Kontamination sollten die Mn-TRR-Werte unter Umgehung der direkten TXRF-Messung bestimmt werden. Durch den Vergleich der erhaltenen TRR-Daten mit den bereits diskutierten Werten der beiden anderen Präparationsarten sollten Rückschlüsse auf die Zuverlässigkeit der direkten TXRF-Messungen getroffen werden.

4.3.1 Probenpräparation

Die Mn-Kontamination wurde durch das Aufpipettieren definierter Mn-Mengen auf die SC1-gereinigten Siliciumscheiben aufgebracht. Durch Kippbewegungen konnte die Mn-Lösung auf der Oberfläche verteilt werden. Durch diese Vorgehensweise sollte vermieden werden, dass sich Salzkrusten auf der Oberfläche bildeten. Die aufgebrachte definierte Mn-Menge wurde durch die Fläche der Siliciumscheibe geteilt und somit in die Flächeneinheit Atome/cm² umgerechnet. Die absolute Manganmenge auf einem Wafer lag bei 60 ng, so dass eine Ausgangsbelegung von $3,76 \times 10^{12}$ Atomen/cm² resultierte.

Die weiteren Präparationschritte waren mit denen der vorhergehenden Experimente identisch und werden anhand des abgebildeten Fließschemas kurz zusammengefasst.

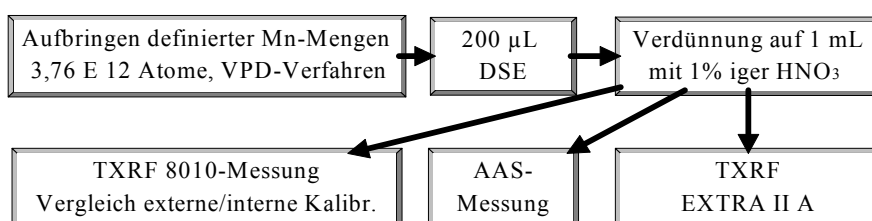


Abb. 4.15: Fließschema der Probenpräparation zum Vergleich der Mn-TRR-Werte zwischen AAS und TXRF.

4.3.2 Vergleich der Mn-TRR-Werte von VPD-AAS und VPD-TXRF Kontamination durch Aufbringen definierter Mangankommen

Durch das Aufpipettieren definierter Mn-Mengen lag die auf die Flächeneinheit Atome/cm² umgerechnete Ausgangsbelegung bei $3,76 \times 10^{12}$.

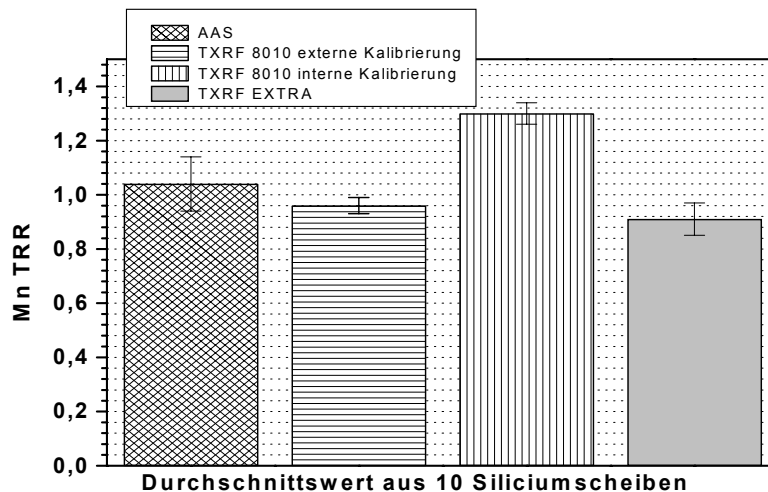


Abb. 4.16: Vergleich der Mn-TRR-Werte, welche durch verschiedene Analysemethoden ermittelt wurden. Durch Aufbringen von definierten Mn-Mengen lag die errechnete Mn-Oberflächenbelegung bei $3,76 \times 10^{12}$ Atomen/cm².

In Abbildung 4.16 sind die Mn-TRR-Werte der verschiedenen Analysemethoden dargestellt. Es ist zu beobachten, dass sich die Zahlen in einem Bereich von 0,91-1,30 bewegen. Unter Umgehung einer direkten TXRF-Messung führt die Bestimmung der TRR-Werte zu Ergebnissen, welche abgesehen von der internen TXRF 8010-Kalibrierung nahezu bei 1 liegen. Das bedeutet, dass neben der Collecting Efficiency auch die Recovery Rate annähernd einen Zahlenwert von 1 aufweist.

Die Mn-TRR-Werte sind nachfolgend übersichtlich zusammengefasst.

vor VPD [Mn- Atome/cm ²]	AAS TRR Mn	TXRF 8010 ext. Kalibr.:TRR Mn	TXRF 8010 int. Kalibr.:TRR Mn	TXRF EXTRA TRR Mn
* $3,76 \times 10^{12}$	1,04 ± 0,10	0,96 ± 0,03	1,30 ± 0,04	0,91 ± 0,06

*nicht mit ‚direkter‘ TXRF bestimmt

Tab. 4.8: Übersicht der Mn-TRR-Werte, welche mit unterschiedlichen Analysemethoden bestimmt wurden.

Die bisher dargelegten Versuche zeigen deutlich, dass die niedrigen Wiederfindungsraten von TXRF 8010 mit der externen Kalibrierung durch den 1 ng Nickelstandard zusammenhängen. Direkte TXRF-Messungen liefern im Vergleich zu den anderen Methoden etwa um 20 % höhere Werte.

4.4

Bestimmung der Wiederfindungsraten von TXRF und AAS am Beispiel Mangan und Eisen

Im vergangenen Kapitel hat sich angedeutet, dass TXRF 8010 im Vergleich zu den anderen beiden Analyseverfahren TXRF EXTRA IIA und AAS überwiegend niedrigere TRR-Werte liefert. Diese Unterschiede treten dann in Erscheinung, wenn die Kalibration extern mit einem Ni-droplet durchgeführt wird. Da für die Versuche in Kapitel 4 die gleiche Collecting Efficiency zugrunde liegt, sind die Unterschiede in der Recovery Rate begründet. Das folgende Kapitel soll die Analysemethoden im Hinblick auf die Wiederfindungsrate miteinander vergleichen und jeweils die Vor- und Nachteile darlegen.

4.4.1 Probenpräparation

Für den Vergleich stehen drei unterschiedliche Konzentrationen in zwei verschiedenen Matrices zur Verfügung. Die Konzentrationen von 155, 200 und 280 ppbw $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ oder $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ werden in Maßkolben in 1 %iger HNO_3 und in 1 %iger H_2O_2 / 0,5 %iger HF Lösung angesetzt. Letztere Matrix enthält zusätzlich 100 ppmw Si-Standard-Lösung. 10 μl dieser Lösung enthalten 2×10^{16} Siliciumatome. Diese Menge entspricht in etwa dem Si-Gehalt, der sich während eines VPD-Prozesses mit anschließendem Abrollen der Siliciumscheibe im Tropfen wiederfindet. Für die Berechnung liegt ein Wafer mit einem Durchmesser von 150 mm zugrunde, auf dem sich ein 0,8 nm dickes chemisches Oxid befindet. Fließschema 4.18 gibt den Ablauf der Präparation wieder.

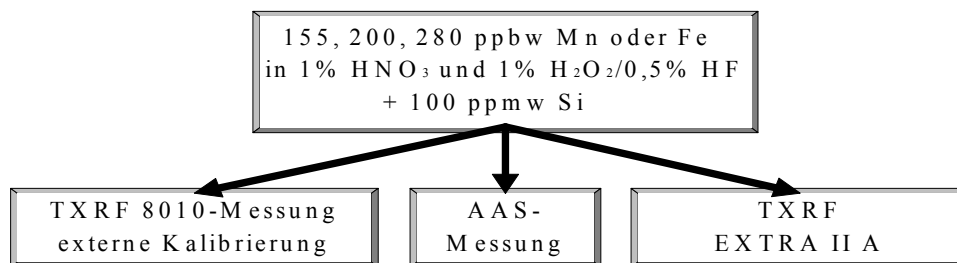


Abb. 4.18: Fließschema zum Vergleich AAS/TXRF 8010/TXRF EXTRA IIA

Der interne Vergleich besteht aus insgesamt drei Versuchsreihen, die unabhängig voneinander an verschiedenen Tagen durchgeführt wurden. Eine Versuchsreihe besteht aus sechs Lösungen, die jeweils frisch angesetzt wurden.

Für die Präparation der TXRF 8010-Messungen wurden 5 x 10 μl der jeweiligen Mn- und Fe-Lösungen auf einen Wafer pipettiert und mit Hilfe einer IR-Lampe eingetrocknet. Für die Bestimmung mit AAS und TXRF EXTRA II A wurden zwei bzw. vier Messungen pro Mn- bzw. Fe-Lösung durchgeführt.

Die Abbildungen 4.19 und 4.20 zeigen die Mittelwerte aus drei Versuchsreihen.

4.4.2 Mangan-und Eisen-Wiederfindungsrate

Die Wiederfindungsraten von AAS zeigen unabhängig von der Matrix und der Konzentration in den Lösungen stabile Mittelwerte im Bereich von 1,05-1,1. Die Wiederfindungsraten von TXRF EXTRA IIA der Mn-Lösungen in 1 %iger HNO₃-Matrix sind vergleichbar mit AAS. Diese Übereinstimmung wird durch die drei linken Balken in Abbildung 4.19 für die unterschiedlichen Konzentrationen deutlich.

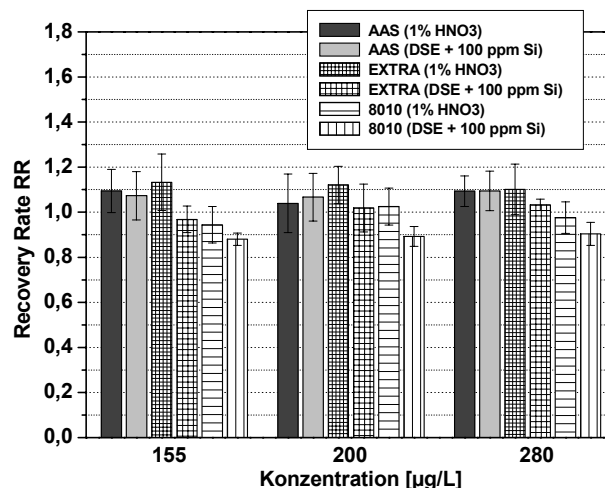


Abb. 4.19: Vergleich der Mn-Wiederfindungsraten zwischen AAS und TXRF anhand unterschiedlicher Konzentrationen. Die in der Graphik mit ‚DSE‘ bezeichnete Lösung besteht aus 1 % H₂O₂ und 0,5 % HF. Die Fehlerbalken ergeben sich aus drei Versuchsreihen, die an verschiedenen Tagen durchgeführt wurden.

Vergleichsweise geringfügig niedrigere Werte liefert EXTRA II A für die Mn-Konzentrationen in DSE-und Silicium-Matrix. Warum diese Unterschiede, die insbesondere bei 155 ppbw Mn in der Lösung im Vergleich zu AAS deutlich sind, in Erscheinung treten, ist schwer abzuschätzen. Hierbei könnte die Siliciummatrix im eingetrockneten Rückstand einen Einfluss auf die Röntgenfluoreszenz des Analyten im Sinne von Streueffekten ausüben. Die Si-Menge in 30 µl Mn-Lösung entspricht 3 µg. Ob diese bereits ausreicht, um die Röntgenfluoreszenz des Mangans abzuschwächen, konnte nicht geklärt werden. Darüber hinaus ist davon auszugehen, dass sich ein Teil des Siliciums während des Eintrocknens der Lösung als SiF₄ verflüchtigt und sich dadurch weniger als die ursprünglich eingesetzte Menge von 3 µg Silicium in der eingetrockneten Probe wiederfindet (Kap. 6.5).

Insbesondere bei AAS und mit einer Ausnahme auch bei TXRF EXTRA II A treten starke Schwankungen des Mittelwertes auf. Deutlich wird dies an den breiten Fehlerbalken in Abbildung 4.19. Hierfür kommen u.a. Verdünnungs- und Pipettierfehler in Frage, die während der Herstellung der Mn-Lösungen auftreten. Ebenso können diese Fehler bei der Erstellung der Kalibrierlösungen bei AAS bzw. bei TXRF EXTRA II A auftreten. Die durch die Fehlerbalken in Abbildung 4.19 dargelegte Schwankung vom Mittelwert von ± 10 % kann nicht alleine auf Verdünnungs- und Pipettierfehler zurückgeführt werden. Hierbei können auch andere Unstimmigkeiten eine Rolle spielen, die beispielsweise messtechnisch bedingt

sind. Dass diese Fehler nicht unbedingt ins Gewicht fallen, wird am Beispiel Eisen in Abbildung 4.20 an den vergleichsweise geringen Fehlerbalken deutlich.

Die verwendeten Analysemethoden weisen unterschiedliche Kalibrierverfahren auf. Während TXRF EXTRA II A die Kontaminationen mit Hilfe eines internen Standards quantifiziert, werden die Verunreinigungen der beiden Methoden AAS und TXRF 8010 über eine Kalibrierkurve bzw. extern mit einem 1 ng Ni-droplet kalibriert.

Hier zeigt sich der Vorteil der externen Kalibrierung von TXRF 8010 gegenüber den zuvor genannten Methoden. Es sind weniger präparative Arbeitsschritte erforderlich, um zu quantitativen Ergebnissen zu gelangen. Dies führt nicht unbedingt zu einer höheren Präzision der Messung. Wie man in Abbildung 4.19 an den Schwankungen des Mittelwertes erkennt, führt dies nur vereinzelt zu weniger Fehlern.

Insgesamt stimmen die Mittelwerte der Wiederfindungsraten von AAS und TXRF EXTRA II A in Abbildung 4.19 sehr gut überein. Die Abweichungen der Wiederfindungsraten dieser Methoden untereinander bewegen sich mit einer Ausnahme im Bereich von $\pm 5\%$.

Markante Minderbefunde weisen die Wiederfindungsraten von TXRF 8010, insbesondere die der DSE- und Siliciummatrix auf. Sowohl Mn als auch Fe sind davon betroffen. Die beobachteten Unstimmigkeiten können u.a. auf den zur Kalibrierung verwendeten 1 ng Ni-Standard zurückgeführt werden (Kap. 4.7).

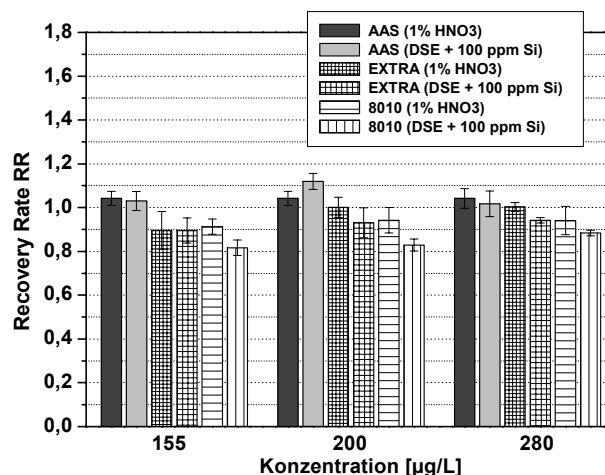


Abb. 4.20: Vergleich der Fe-Wiederfindungsraten zwischen AAS und TXRF anhand unterschiedlicher Konzentrationen. Die in der Graphik mit ‚DSE‘ bezeichnete Lösung besteht aus 1 % H_2O_2 und 0,5 % HF. Die Fehlerbalken ergeben sich aus drei Versuchsreihen, die an verschiedenen Tagen durchgeführt wurden.

Weiterhin fallen in den Abbildungen 4.19 und 4.20 die Differenzen der TXRF 8010-Wiederfindungsraten der verschiedenen Matrices auf. Die TXRF-Messungen der droplets in DSE-Matrix zeigen vergleichsweise niedrigere Werte. Ursache dafür könnten die zuvor diskutierten Streueffekte sein. Die Siliciummenge im Analysetropfen ist nicht unerheblich und beträgt vor dem Eintrocknen 1 µg.

Desweiteren wird deutlich, dass die TXRF 8010-Wiederfindungsraten der DSE- und Siliciummatrix eine sehr gute Reproduzierbarkeit und Stabilität unabhängig von der Konzentration aufweisen. Dies zeigt sich in den Balken durch die geringen Schwankungen vom Mittelwert. Offensichtlich wirkt sich die DSE-Matrix der Probe stabilisierend auf den

Trocknungsprozess aus und wird dadurch den Anforderungen der TXRF-Messungen gerecht. Ursache dafür könnte der geringe Anteil an HF in der Probenlösung sein, der die Siliciumoberfläche während des Trocknungsprozesses hydrophob hält. Dies hat zur Folge, dass sich die Probe nach dem Eintrocknen über einen denkbar geringen Durchmesser ausdehnt und gegenüber einer möglichen Dejustierung unter dem Siliciumdetektor unempfindlich reagiert.

4.5

Desorptionsversuche von Mangan-kontaminierten Siliciumscheiben

Zur Desorption von Mangan von der Siliciumoberfläche wurden Experimente mit verschiedenen Kontaminationslösungen durchgeführt, um Aussagen über die Tiefenverteilung des Mangans zu treffen.

Die ausgewählten Präparationstechniken sollten zur Lokalisation des Mangans auf der Siliciumoberfläche oder zur Lokalisation in oberflächennahen Schichten führen. Es wurde der Frage nachgegangen, ob sich Mangan überhaupt in ein chemisches Oxid einlagert und inwiefern sich dieses Verhalten auf die Collecting Efficiency in einem sich anschließenden VPD-Experiment auswirkt.

4.5.1 Probenpräparation

Die Siliciumscheiben wurden nach drei verschiedenen Präparationstechniken mit Mangan kontaminiert. Der Ablauf der Probenpräparation wird im nachfolgenden Schema erläutert.

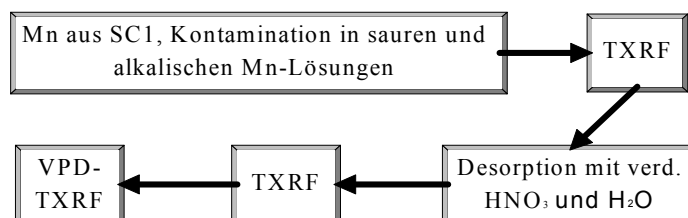


Abb. 4.21: Probenpräparation zur Desorption des Mangans von Siliciumoberflächen.

Bei allen Präparationsmethoden erfolgte nach der Kontamination das Abrotieren der Lösung mit Hilfe einer Waferschleuder.

Die Desorption der Mn-Kontamination wurde zunächst 10 min in 1 %iger HNO₃ (200 ml) durchgeführt. Anschließend wurden die Proben viermal mit 200 ml H₂O im Gefäß gespült. Der letzte Schritt der Desorption wurde mit 400 ml H₂O auf der Waferschleuder durchgeführt.

4.5.2 Kontamination in saurer Manganlösung

Die Kontamination erfolgte in sauren Lösungen. Die zunächst SC1 gereinigten Siliciumscheiben wurden in eine saure Mn-Lösung für 10 Minuten getaucht.

Nach den Desorptionsversuchen wurden mit den Scheiben zunächst TXRF-Messungen und anschließend VPD-Experimente durchgeführt. Durch das Aufkonzentrierungsverfahren sollte die Empfindlichkeit der TXRF-Messungen verbessert werden. Sollte sich Mn nur "oberflächlich" auf der oxidierten Oberfläche anlagern, müsste es durch Abspülen des Wafers mit verdünnter HNO₃ desorbiert werden können^[49, 50]. Die Eigenschaften der oxidierten Si-Oberfläche sind stark vom pH-Wert der Lösung abhängig. Mit sinkendem pH-Wert verringern sich auch die Adsorptionsplätze für Metallkationen. Der Protonierungsgrad der Oberfläche nimmt zu^[94]. Bei einem pH-Wert der Lösung von etwa 2 ist die hydroxilierte Si-Oberfläche elektrisch neutral (ppzp: point of zero zeta potential). Spült man demnach die Oberfläche mit verdünnter 1 %iger Salpetersäure ab, werden die adsorbierten Metallkationen

durch Protonen substituiert. Die Ergebnisse der Desorptionsexperimente sind tabellarisch dargestellt.

Nach den Desorptionsexperimenten konnte sowohl mit TXRF als auch mit VPD-TXRF keine Mn-Verunreinigung mehr detektiert werden. Die Oberflächenbelegung des Mangans liegt nach den Desorptionsexperimenten unterhalb der Nachweisgrenze von TXRF bzw. VPD-TXRF. Die Berechnung der Nachweisgrenzen für die TXRF-bzw. VPD-TXRF-Analytik erfolgte anhand von zwei ausgewählten TXRF-Spektren, die vor den Desorptionsversuchen gemessen wurden. Zur Berechnung sind sowohl die Mn-Intensität und die Untergrundintensität als auch die Messzeit des aufgenommenen Spektrums erforderlich. Diese Thematik wird im anschließenden Kapitel 4.6 behandelt.

In den nachfolgenden Tabellen sind die Nachweisgrenzen in der mittleren und in der rechten Spalte als Mittelwert angegeben. Die Nachweisgrenze der VPD-TXRF-Methode unterscheidet sich in diesem Beispiel von der TXRF-Analytik nur durch den Aufkonzentrierungsfaktor. Dieser entspricht der Fläche einer 150 mm-Siliciumscheibe von 176 cm^2 .

Mn-Belegung vor Desorption mit TXRF bestimmt [10^{10} Atome/ cm^2]	Mn-Belegung nach Desorption mit TXRF bestimmt [10^{10} Atome/ cm^2]	Mn-Belegung nach Desorption mit VPD-TXRF bestimmt [10^{10} Atome/ cm^2]
515 ± 40	< 50	$< 0,20$
499 ± 51	< 50	$< 0,20$
565 ± 53	< 51	$< 0,20$
513 ± 46	< 49	$< 0,20$

Tab. 4.9: Mn-Belegung vor und nach Desorptionsexperimenten mit verdünnter HNO_3 und H_2O . Die Siliciumscheiben wurden aus einer wässrigen sauren Mn-Lösung präpariert.

4.5.3 Kontamination aus alkalischer Manganlösung

Die zunächst SC1 gereinigten Siliciumscheiben wurden durch einen HF-Dip vom chemischen Oxid befreit und anschließend für 25 Minuten in eine alkalische Manganlösung getaucht.

Beim Eintauchen des vom Oxid befreiten Wafers in alkalische Lösung beginnt augenblicklich eine Oxidation der Siliciumoberfläche. Die auf der Si-Oberfläche befindlichen SiH_x -Einheiten werden durch Silanole, Siloxane, Siliciumsuboxide und Siliciumdioxid ersetzt. Ursache für dieses Oxidwachstum ist die durch OH^- -katalysierte Reaktion. Die Oxiddicke wächst innerhalb der ersten Minuten auf 0,4 nm an. Ab dieser Oxiddicke verlangsamt sich die Reaktion erheblich, bis schließlich nach 25 Minuten ein Wert von etwa 0,6 nm erreicht wird. Diese Versuchsergebnisse beziehen sich auf eine 300 ppbw-haltige $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung, deren pH-Wert auf 9 eingestellt war ^[95].

Unter dieser Prämisse wurden vergleichbare Kontaminationsversuche mit Mn durchgeführt. Durch den Aufbau einer Oxidschicht sollte Mangan in diese eingebaut werden. Die Oberflächenbelegung wurde anschließend mit direkter TXRF gemessen.

Die Oberfläche wird im Vergleich zur HF-gediphten nach 25 Minuten Kontamination im Alkalischen deutlich mit der Lösung benetzt, was auf eine Wechselwirkung der Oberfläche

mit der Mn-Lösung hindeutet. Es ist zu beobachten, dass die Oberfläche sowohl hydrophilen als auch hydrophoben Charakter aufweist. Deutlich wird dies einerseits durch das ‚Verlaufen‘ der Manganlösung und andererseits durch das Zusammenballen der Lösung auf der Oberfläche. Es deutet aber darauf hin, dass ein Oxidwachstum stattgefunden hat.

Diese Benetzung ist nicht vergleichbar mit einer SC1-oxidierten Si-Oberfläche, deren Oxide eine Dicke von ca. 1 nm aufweisen. Diese Oberfläche zeigt ausschließlich hydrophile Eigenschaften.

Die VPD-TXRF Ergebnisse deuten darauf hin, dass ein geringer Anteil des Mangans nicht durch Spülen mit verdünnter HNO_3 und H_2O desorbiert werden kann. Das lässt den Schluss zu, dass sich Mangan teilweise in die Oxidschicht einlagert. Dies gilt sowohl für die Kontamination des Mangans aus dem Alkalischen als auch aus mit Mn verunreinigten SC1-Lösungen (Tab. 4.10, Tab. 4.11). Die in das Oxid eingelagerte Manganmenge ist vergleichsweise gering und liegt deutlich unterhalb 1 % von der Ausgangskontamination.

Mn-Belegung vor Desorption mit TXRF bestimmt [10^{10} Atome/cm ²]	Mn-Belegung nach Desorption mit TXRF bestimmt [10^{10} Atome/cm ²]	Mn-Belegung nach Desorption mit VPD-TXRF bestimmt [10^{10} Atome/cm ²]
112 ± 35	< 46	0,48
200 ± 26	< 54	0,39
170 ± 35	< 50	< 0,20

Tab. 4.10: Mn-Belegung vor und nach Desorptionsexperimenten mit verdünnter HNO_3 und H_2O . Die Siliciumscheiben wurden aus einer wässrigen alkalischen Mn-Lösung präpariert.

4.5.4 Kontamination aus SC1-Lösungen

Die Kontamination der Siliciumscheiben mit Mangan wurde in einer SC1-Lösung durchgeführt.

Mn-Belegung vor Desorption mit TXRF bestimmt [10^{10} Atome/cm ²]	Mn-Belegung nach Desorption mit TXRF bestimmt [10^{10} Atome/cm ²]	Mn-Belegung nach Desorption mit VPD-TXRF bestimmt [10^{10} Atome/cm ²]
343 ± 43	< 57	< 0,20
274 ± 28	< 56	0,27
325 ± 40	< 59	0,20

Tab. 4.11: Mn-Belegung vor und nach Desorptionsexperimenten mit verdünnter HNO_3 und H_2O . Die Siliciumscheiben wurden in einer mit Mn verunreinigten SC1-Lösung präpariert.

4.6

Berechnete Nachweisgrenzen für TXRF- und VPD-TXRF-Analysen

Die Halbleiterindustrie stellt hohe Anforderungen an das Siliciumsubstrat. Die maximal erlaubte Konzentration von Metallverunreinigungen auf Siliciumoberflächen bewegen sich mittlerweile im Bereich von 10^8 Atomen/cm² pro Element. Diese Forderungen liegen heutzutage unterhalb der Nachweisgrenzen der kommerziell erhältlichen TXRF-Geräte. Deshalb ist es notwendig, die Oberflächenverunreinigungen mit Hilfe des VPD-Verfahrens zu konzentrieren und dadurch die Nachweisgrenzen der TXRF-Analyse zu verbessern.

Für die Berechnung der Nachweisgrenzen werden verschiedene Möglichkeiten beschrieben [35, 52, 97-99, 136, 137]. Die Nachweisgrenzen sind entsprechend zur optischen Spektroskopie folgendermaßen definiert [57]:

$$NWG = 3x \frac{C_x}{I(\vartheta)} \times \frac{\sqrt{I_{BG} \times t}}{t} \quad (\text{Glg. 4.2})$$

<i>NWG</i>	<i>Nachweisgrenze (Atome/cm²)</i>
<i>C_x</i>	<i>Oberflächenkonzentration eines Elements (Atome/cm²)</i>
<i>I(ϑ)</i>	<i>gemessene Intensität (1/s) beim Analysewinkel ϑ, entspricht der Signalintensität abzüglich der Untergrundintensität</i>
<i>I_{BG}</i>	<i>Untergrundintensität</i>
<i>t</i>	<i>Messzeit (s)</i>

Für die Bestimmung der Nachweisgrenzen von TXRF und VPD-TXRF wurden SC1-gereinigte Siliciumscheiben nach der Methode von Hourai [82] mit Mn verunreinigt und mittels TXRF und VPD-TXRF analysiert. Ebenso standen für die Bestimmung der Nachweisgrenzen 1 ng Mn-droplets zur Verfügung. Die Messung der 150 mm-Siliciumscheiben erfolgte bei unterschiedlichen Einfallswinkeln (0,5-1,5 mrad in 0,2 mrad-Schritten), wobei die Analysen am gleichen Messpunkt durchgeführt wurden. Die Oberflächenbelegung des Mangans, die in die Berechnung der Nachweisgrenzen in Gleichung 4.2 eingeht, wurde mittels TXRF bestimmt. Die Nachweisgrenzen der TXRF-Analysen an vier verschiedenen Punkten auf der gleichen Siliciumscheibe verbessern sich mit zunehmendem Einfallswinkel und erreichen einen Wert von etwa 5×10^{11} Atomen/cm² (Abb. 4.22). Die Nachweisgrenzen der VPD-TXRF-Analysen verbessern sich mit geringer werdendem Winkel und nähern sich einem Wert von etwa 2×10^9 Atomen/cm² an (Abb. 4.23).

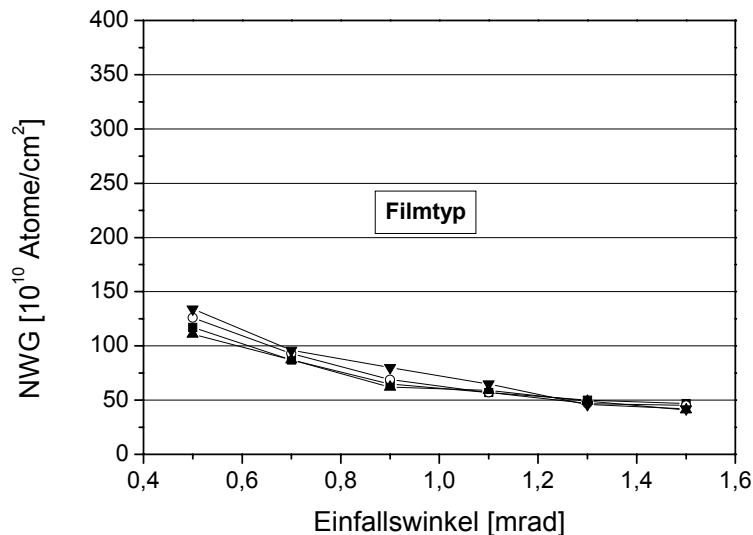


Abb. 4.22: Berechnete TXRF-Nachweisgrenzen für Mangan. Die Messung der Proben erfolgte mit Molybdänanregung bei 50 kV und 40 mA und wurde mit einer Messzeit von 300 s pro Einfallswinkel durchgeführt. Die Nachweisgrenzen wurden an vier verschiedenen Punkten auf der gleichen Siliciumscheibe bestimmt.

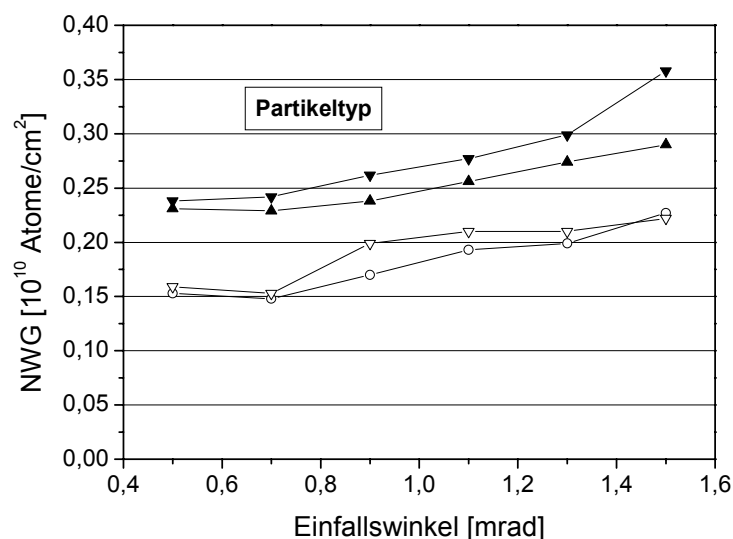


Abb. 4.23: Berechnete VPD-TXRF-Nachweisgrenzen für Mangan. Die Messung der Proben erfolgte mit Molybdänanregung bei 50 kV und 40 mA und wurde mit einer Messzeit von 300 s pro Einfallswinkel durchgeführt. Die Nachweisgrenzen wurden mit Hilfe von vier verschiedenen VPD-Rückständen berechnet.

Die Abhängigkeit der Nachweisgrenzen für die TXRF-Methode kann folgendermaßen erklärt werden. Die Untergrundintensität nimmt mit dem Einfallswinkel aufgrund erhöhter Streuung des Primärstrahls an der Siliciumoberfläche zu. Da die Fluoreszenzintensität eines VPD-Rückstandes (Partikeltyp) im betrachteten Winkelbereich weitgehend unabhängig vom Einfallswinkel ist, ist das Signal/Rauschverhältnis für kleinere Messwinkel größer. Daraus folgen nach Gleichung 4.2 niedrigere Nachweisgrenzen. Sind die Metallkontaminationen in

oberflächennahen Schichten (Filmtyp) lokalisiert, nimmt die Fluoreszenzintensität mit zunehmendem Einfallswinkel bis zum Grenzwinkel der Totalreflexion zu. Die Zunahme der gemessenen Intensität der Metallkontamination ist hierbei höher als die Zunahme der Untergrundintensität. Dies führt zu einem größeren Signal-/Rauschverhältnis und dadurch zu niedrigeren Nachweisgrenzen bei steigenden Einfallswinkeln ^[57].

Die in Abbildung 4.22 und 4.23 ermittelten Nachweisgrenzen sind nicht allgemeingültig und beziehen sich nur auf die eigene TXRF 8010.

Sind die Empfindlichkeiten für ein Element bekannt, können die Nachweisgrenzen für andere Elemente mit Hilfe ihrer Fluoreszenzausbeuten abgeschätzt werden. Metalle wie beispielsweise Fe, Co, Ni, Cu und Zn können unter den angewendeten Messbedingungen mit einer Empfindlichkeit bis zu 3×10^{11} Atomen/cm² mittels TXRF detektiert werden. Konzentriert man die Metallverunreinigungen durch VPD in einem Punkt, bewegen sich die TXRF-Nachweisgrenzen für 150 mm-Siliciumscheiben im Bereich von 2×10^9 Atomen/cm². Aus Abbildung 4.22 geht hervor, dass die berechneten TXRF-Nachweisgrenzen von den verschiedenen Messpunkten auf der gleichen Siliciumscheibe unterschiedliche Werte aufweisen. Dies ist auf die unterschiedliche Untergrundintensität am jeweiligen Messpunkt zurückzuführen. Weiterhin ist zu erkennen, dass die Nachweisgrenzen der TXRF-Analyse durch Verwendung größerer Einfallswinkel verbessert werden können. Dies gilt ebenso für die VPD-TXRF Messungen, wenn man den Messwinkel reduzieren würde (Abbildung 4.23).

Die Werte der berechneten Nachweisgrenzen liegen deutlich über denen der vom Hersteller angegebenen Empfindlichkeiten. Diese Diskrepanz ist unter anderem darauf zurückzuführen, dass die TXRF-Messung an der Atmosphärenluft erfolgte und nicht unter Heliumatmosphäre stattfand. Diese Vorgehensweise führt zu Streuungen der Anregungsstrahlung an der Atmosphärenluft und dadurch zu vermehrter Untergrundintensität im Vergleich zur Probenmessung unter Heliumatmosphäre. Die niedrigen Nachweisgrenzen für die 3d Übergangsmetalle im Bereich von 10^{10} Atomen/cm² können nur dann erreicht werden, wenn alle dazu erforderlichen Parameter optimiert werden. Dazu gehören neben der Optimierung des Strahlengangs auch die richtige Wahl des Multilayers, um eine hohe Reflektivität der Anregungsstrahlung an diesem zu gewährleisten. Ein geringes Untergrundsignal und längere Messzeiten von 1000 s führen ebenfalls zu niedrigeren Nachweisgrenzen. Die Anregungsstrahlung spielt ebenso eine große Rolle. Leichte Elemente wie beispielsweise P, S oder Cl werden empfindlich mit Cr K α Energie angeregt, während die wichtigen 3d Übergangsmetalle Fe, Ni, Cu, Zn sehr empfindlich mit W L β -Strahlung detektiert werden können.

4.7 Winkelabhängige TXRF-Messungen

Mit Hilfe von winkelabhängigen TXRF-Messungen können Rückschlüsse auf die Form der Verunreinigung getroffen werden. Für partikelförmige Rückstände ist die Fluoreszenzintensität unterhalb des kritischen Winkels der Totalreflexion annähernd konstant und somit im Wesentlichen unabhängig vom Einfallswinkel^[100]. Dies gilt für Partikel, deren Größe 100 nm übersteigt^[57]. Für filmartige Kontaminationen dagegen bewirken bereits geringfügige Änderungen des Einfallswinkels eine deutliche Änderung des Fluoreszenzsignals^[53, 100, 132].

Das Fluoreszenzsignal des Siliciumsubstrats zeigt mit steigendem Einfallswinkel bis zum Grenzwinkel der Totalreflexion, der auch kritischer Winkel der Totalreflexion genannt wird, einen geringfügigen Anstieg. Die anschließende Zunahme der Fluoreszenzintensität ist auf das Eindringen der Anregungsstrahlung in den Si-Bulk zurückzuführen. Die berechneten Fluoreszenzkurven für Film- und Partikelkontaminationen sowie für das Substrat (Si-Bulk) sind in Abhängigkeit vom Einfallswinkel in Abbildung 4.24 zu erkennen. Partikelkontaminationen zeigen erst ab einer Größe von etwa 100 nm eine annähernd konstante Fluoreszenzintensität unterhalb des kritischen Winkels der Totalreflexion. In der Graphik ist der Crossover-Winkel eingezeichnet, an dem sich die Fluoreszenzkurven von Film- und Partikelkontaminationen schneiden^[101]. Dieser Punkt wird in Kapitel 4.7.3 diskutiert.

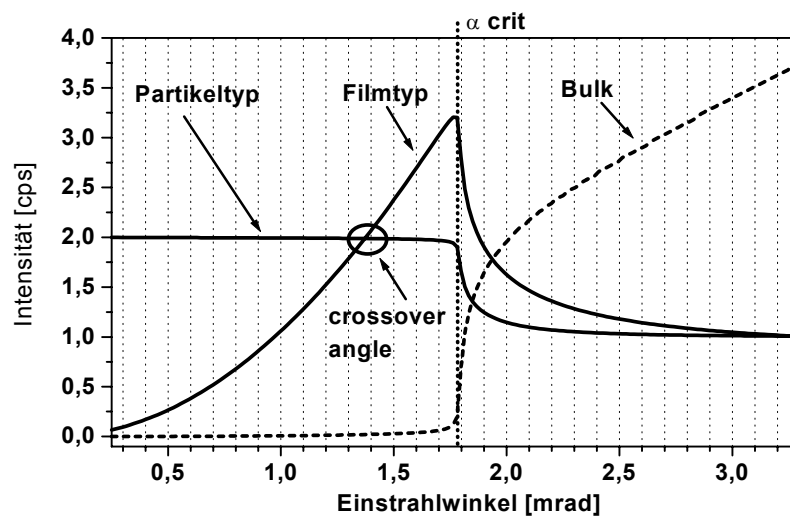


Abb. 4.24: Berechnete Fluoreszenzkurven für einen Film und Partikel gleicher Konzentration und das Substrat (Si-Bulk) in Abhängigkeit vom Einfallswinkel.

4.7.1 ‚Direkte‘ TXRF-Messung

Oftmals zeigen die Proben nicht den in Abbildung 4.24 gezeigten Verlauf der Fluoreszenzstrahlung in Abhängigkeit des Einfallswinkels^[57]. Die Kontaminationen von beispielsweise Mn oder Fe^[53] zeigen vielmehr eine Fluoreszenzcharakteristik, die auf eine Kombination aus Film- und Partikeltyp schließen lässt. In Abbildung 4.25 und 4.26 sind Fluoreszenzkurven in Abhängigkeit des Einfallswinkels dargestellt, die aus einer mit Mangan verunreinigten SC1-Lösung präpariert wurden.

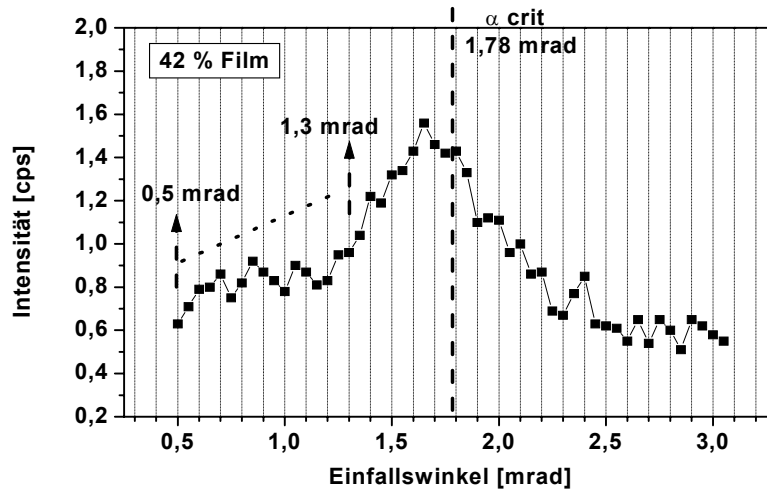


Abb. 4.25: Experimentell bestimmter Winkelscan für eine aus einer mit 15 ppmw Mn verunreinigten SC1-Lösung präparierten Siliciumprobe. Der Grenzwinkel zur Totalreflexion α_{crit} beträgt für Mo-Anregungsstrahlung ($K\alpha$ 17,5 KeV) auf den verwendeten Siliciumsubstraten 1,78 mrad^[133].

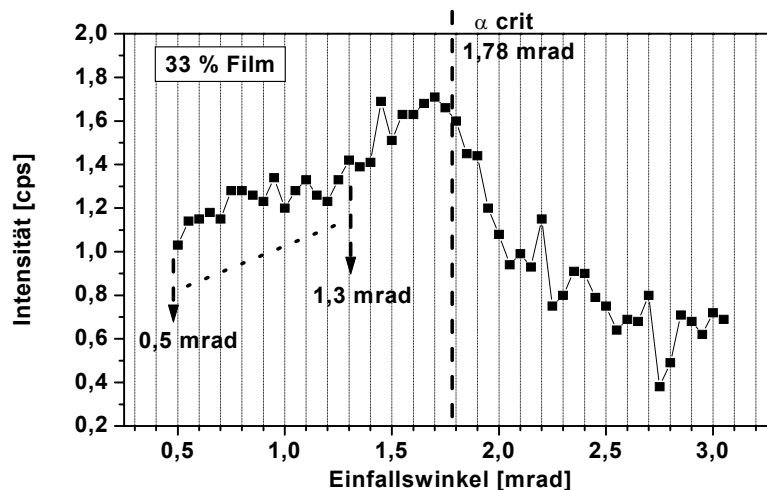


Abb. 4.26: Experimentell bestimmter Winkelscan für eine aus einer mit 20 ppmw Mn verunreinigten SC1-Lösung präparierten Siliciumprobe.

Um den Film- oder Partikelcharakter der Kontaminationen zu ermitteln, werden die Proben mit zwei verschiedenen Einfallswinkeln (0,5 und 1,3 mrad) gemessen. Aus der Steigung der Fluoreszenzintensität errechnet die TXRF-Software näherungsweise den Film- bzw. Partikelanteil der Verunreinigung. Beispielsweise zeigen berechnete Intensitätskurven für Metallkontaminationen, die in Form von Partikeln mit einer Größe von 2 nm auf der Oberfläche vorliegen, mit zunehmendem Einfallswinkel auch eine deutliche Zunahme der Fluoreszenzintensität bis zum Grenzwinkel der Totalreflexion^[36, 57]. Die Steigung ist vergleichbar mit Intensitätskurven, deren Metallverunreinigungen filmartig in oberflächennahen Schichten lokalisiert sind. Die Profile weisen dabei Unterschiede auf, da die Intensitätsmaxima bei unterschiedlichen Einfallswinkeln liegen. Für die Beurteilung der Kontaminationsart wird jedoch nur die Steigung aus der Fluoreszenzintensität bei 0,5 und

1,3 mrad berücksichtigt. Diese Auswertung berechtigt daher nicht zu eindeutigen Aussagen, ob eine Kontamination in Form kleiner Partikel oder als Filmkontamination auf der Silicioberfläche vorliegt. Die Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit vom Einfallswinkel unterhalb des kritischen Winkels ist erst dann weitestgehend konstant, wenn die Partikelkontaminationen auf der Oberfläche eine Größe von etwa 100 nm erreicht haben^[52, 57]. Für die weitere Beurteilung der Kontaminationsart wird an der vereinfachten Auswertung mit Hilfe der Einfallswinkel von 0,5 und 1,3 mrad festgehalten. In der nachfolgenden Graphik sind berechnete winkelabhängige Fluoreszenzkurven für unterschiedliche Partikelgrößen abgebildet^[52].

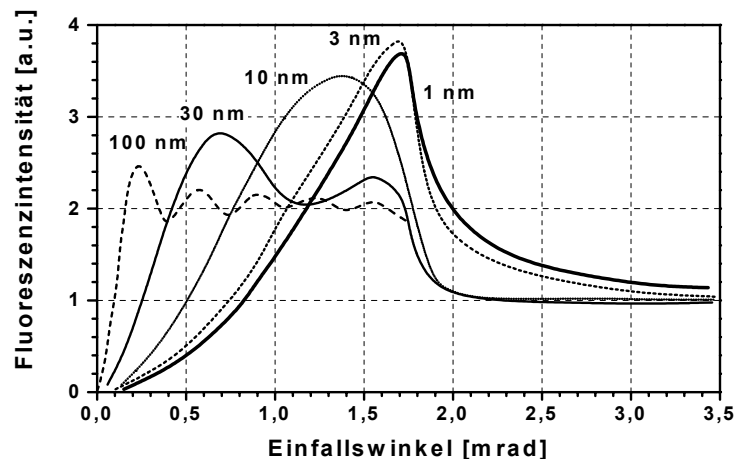


Abb. 4.27: Für fünf unterschiedliche Partikelgrößen berechnete winkelabhängige Fluoreszenzintensitätskurven. Die Metallkonzentration ist für alle Berechnungen gleich.

Aus Abbildung 4.27 ist ersichtlich, dass die Partikelgrößen einen wesentlichen Einfluss auf den Intensitätsverlauf haben. Dies wird insbesondere durch die lokalen und absoluten Maxima der Fluoreszenzintensität und deren Abhängigkeit von der Partikelgröße deutlich. Bei großen Partikeln nähert sich die Form der Kurve an, wie sie in Abbildung 4.27 beschrieben wird.

Alle mit TXRF untersuchten Proben des Mangans oder Eisens, welche aus SC1 (Tab. 4.12), durch Hourai (spin on) oder durch Eintauchen der Wafer in wässrige saure Standardlösungen hergestellt wurden, zeigten mit zunehmendem Einfallswinkel bis zum Grenzwinkel der Totalreflexion einen Anstieg der Fluoreszenzintensität. Dies deutet überwiegend auf einen Filmcharakter der Metalladsorption oder auf eine Abscheidung in Form kleiner Partikel hin. Ausnahmen bilden die bei 15 und 20 ppmw aus SC1-kontaminierten Mn-Proben. Anhand der Steigung aus den beiden Winkelmessungen von 0,5 und 1,3 mrad berechnet sich der Filmanteil der Metalladsorption zu vergleichsweise niedrigen 33 bzw. 42 %, während die aus SC1 mit 200-2000 ppbw verunreinigten Mn-Scheiben etwa einen Filmanteil von 80-86 % aufweisen (Tab. 4.12). Weiterhin ist der Tabelle zu entnehmen, dass mit zunehmendem Mn-Gehalt in der SC1-Lösung auch der Filmanteil der Metalladsorption geringfügig zunimmt.

Mn-Gehalt der SC1-Lösung [ppbw]	mittlere Oberflächenbelegung (TXRF) [10^{12} Atome/cm ²]	Filmanteil der Metalladsorption [%]
200	1,61	80 ± 13
300	2,52	85 ± 11
500	4,90	85 ± 5,0
2000	28,63	86 ± 1,5

Tab. 4.12: Filmanteil der Manganadsorption auf Siliciumoberflächen, die zuvor aus SC1-Lösungen mit unterschiedlichem Mangangehalt präpariert wurden.

4.7.2 TXRF-Messung von eingetrockneten Tropfen

Durch das VPD-Verfahren und das anschließende Eintrocknen der Verunreinigungen mit der IR-Lampe ergibt sich überwiegend ein Partikelcharakter der Proben. Zu den gleichen Ergebnissen führt das Eintrocknen von 10 µL der Standardlösungen. Die Profile der Fluoreszenzkurven deuten darauf hin, dass die Partikel mindestens eine Größe von 100 nm besitzen ^[57]. In Abbildung 4.28 ist exemplarisch eine Fluoreszenzkurve für einen 'droplet' in Abhängigkeit vom Einfallswinkel dargestellt. Die Kurve zeigt 100 % Partikelform.

Die winkelabhängigen TXRF-Messungen mussten mit verminderter Röhrenleistung oder einem Filter, der die Fluoreszenzintensität abschwächt, durchgeführt werden, da bei Einfallswinkeln oberhalb des kritischen Winkels der Totalreflexion der Detektor durch intensive Fluoreszenzstrahlung des Bulk-Siliciums und der Streuung der Anregungsstrahlung eine Sättigung erfährt.

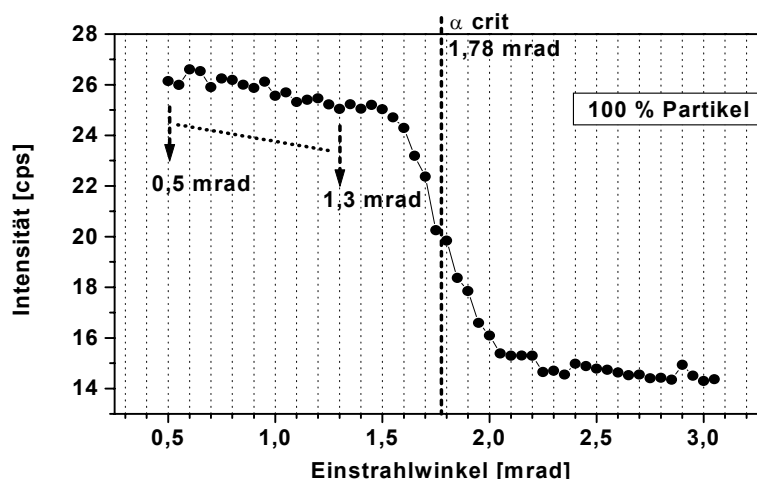


Abb. 4.28: Experimentell bestimmter Winkelscan für eine durch Aufpipettieren definierter Mn-Mengen präparierte Siliciumprobe. Vor dem Aufpipettieren der 10 µl Standard-Lösung wurde das chemische Oxid durch einen HF-Dip entfernt.

Im Verlauf der Untersuchungen wurden 10 µL Mn-Standard-Lösung auf verschiedene Siliciumoberflächen aufgebracht und anschließend winkelabhängige TXRF-Messungen durchgeführt. Die unterschiedlichen Präparationsarten sind nachfolgend tabelliert.

Typ der Kontamination	Aus SC1 präpariert (15 u. 20 ppmw) (Abb. 4.25 u. 4.26)	10 µL auf HF-gedipte Scheibe pipettiert (Abb. 4.28)	10 µL auf silikonisierte Scheibe pipettiert	5 und 10 µL auf chemisches Oxid pipettiert (SC1-Oxid)
Partikel [%]	58	100	98	87
Partikel [%]	67	100	96	97

Tab. 4.13: Partikelcharakter der unterschiedlich präparierten Siliciumscheiben. Zur Herstellung der 'Droplets' auf der HF-geätzten, silikonisierten und SC1-Siliciumoberfläche wurde eine 20 ppmw Mn-Standardlösung verwendet. 10 µL dieser Lösung entsprechen $2,19 \times 10^{15}$ Mn-Atomen. Die Proben wurden IR-getrocknet.

Die Tabelle verdeutlicht, dass die auf hydrophoben Siliciumoberflächen (HF-Dip, silikonisiert) präparierten Droplets 96-100 %igen Partikelcharakter besitzen. Auch die Winkelscans der auf dem chemischen Oxid eingetrockneten Proben weisen einen hohen Partikelanteil auf. Hierbei zeichnet sich ab, dass eine Verminderung des aufpipettierten Volumens und der Manganmenge zu einem Anstieg des Filmcharakters der eingetrockneten Rückstände führt. Die in dieser Versuchsreihe präparierten Siliciumscheiben wurden für die anschließenden Experimente weiter verwendet.

4.7.3 Crossover-Winkel

Von großer Bedeutung für die zuverlässige Kalibrierung ist der sogenannte 'Crossover'-Winkel. Dies gilt insbesondere für die Kalibrierung von Film-Kontaminationen mit einem Partikel-Standard. In Abbildung 4.29 ist dieser Punkt eingezeichnet. Bei einem Einfallswinkel von 1,3 mrad, der auch den Messwinkel für die TXRF-Quantifizierung darstellt, existiert im Idealfall kein Unterschied des berechneten Fluoreszenzsignals zwischen Film- und Partikelkontaminationen. Dieser Einfallswinkel wird auch 'Crossover angle' genannt. Die TXRF-Analytik kann nur zuverlässige Ergebnisse liefern, wenn sich die Fluoreszenzkurven von der unbekannten Probe und der des Standards bei dem eingestellten Messwinkel 'kreuzen' [57, 101].

Andere Autoren sprechen in diesem Zusammenhang nicht von Film- oder Partikelkontaminationen, sondern von Verunreinigungen in oberflächennahen Schichten und Kontaminationen auf der Oberfläche [57].

Abbildung 4.29 verdeutlicht den Einfluss von unterschiedlichen Anteilen der Partikel- bzw. Filmkontaminationen auf den Intensitätsverlauf in Abhängigkeit des Einfallswinkels. Mit zunehmendem Partikelcharakter der Kontamination nimmt die Steigung der Intensitätskurven unterhalb des kritischen Winkels ab. Ebenso nimmt das Intensitätsmaximum ab, und die Intensität wird bei sehr flachen Einfallswinkeln zu höheren Werten verschoben. Es ist zu erkennen, dass sich die Intensitätskurven bei dem Einfallswinkel von 1,3 mrad kreuzen.

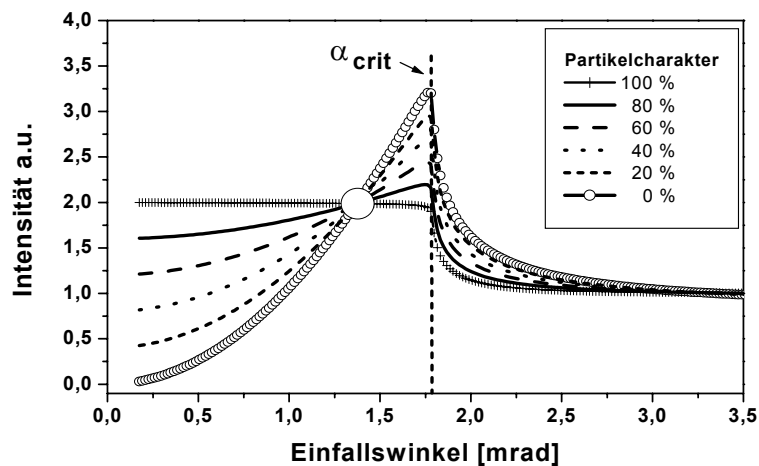


Abb. 4.29: Berechnete Fluoreszenzkurven für verschiedene Verteilungen der Film- und Partikelkontamination in Abhängigkeit vom Einfallswinkel. Die Gesamtzahl der Atome ist für die berechneten Fluoreszenzkurven konstant^[57]. Der eingezeichnete Crossover-Winkel von Film- und Partikelkontaminationen ist von der Energie der Anregungsquelle abhängig und beträgt für Mo-K α -Strahlung 1,3 mrad.

In der vorliegenden Arbeit wurde fast ausschließlich mit einem 1 ng Nickelstandard kalibriert, welcher 74 %igen Partikelcharakter aufwies. Dagegen zeigten die mit direkter TXRF gemessenen Proben überwiegend Filmcharakter. Aus Abbildung 4.29 ist deutlich zu erkennen, dass sich bereits geringfügige Abweichungen vom 'Crossover'-Winkel drastisch auf die Fluoreszenzintensität von filmartigen Verunreinigungen auswirken. Ändert sich beispielsweise der Einfallswinkel von 1,3 mrad auf 1,5 mrad, nimmt die Fluoreszenzintensität um etwa 20 % zu. Da mit Hilfe der Fluoreszenzintensität des Analyten die Quantifizierung durchgeführt wird, kann es durch die genannten Abweichungen vom 'Crossover-Winkel' durchaus zu 'verfälschten' Interpretationen der direkten TXRF-Messung kommen.

Der Vergleich zwischen AAS, TXRF EXTRA II A und TXRF 8010 belegt, dass die durch direkte TXRF-Messung ermittelten Mn-Filmkontaminationen, die mit einem Partikel-Standard quantifiziert wurden, zu hohe Werte liefern. Um die Ursachen für diese Überbewertung zu finden, wurden zunächst die einflussnehmenden Parameter untersucht. Diese sind neben der Quantifizierung der Proben in erster Linie:

- die Winkelkalibrierung
- die Einstellung des Messwinkels vor der TXRF-Analyse

4.7.4 Winkelkalibrierung

Bevor die eigentlichen Messungen stattfinden können, muss zunächst das charakteristische Profil der Fluoreszenzkurve des Siliciums in Abhängigkeit des Einfallswinkels ermittelt werden. Zu diesem Zweck führt man eine Winkelkalibrierung durch. In Abbildung 4.30 sind Winkelkalibrierungen abgebildet, die auf unterschiedlich behandelten Siliciumsubstraten gemessen wurden. Eventuell auftretende Unebenheiten des Probenstückes oder der Siliciumscheiben werden durch einen Algorithmus, der sich automatisch nach dem Winkelscan anschließt, korrigiert. Dieses Rechenverfahren besteht darin, die Intensitätskurve

des Siliciums längs der Winkelachse soweit zu verschieben, bis sie mit der theoretischen Kurve wie aus Abbildung 4.24 ersichtlich zur Deckung gebracht worden ist. Der bei den unterschiedlich präparierten Siliciumsubstraten (s. Tab. 4.14) auftretende Winkelfehler lag maximal bei $\pm 0,2$ mrad und verursachte eine Verschiebung der Intensitätskurve des Siliciums entlang der Winkelachse. Liegt die Abweichung beispielsweise bei 0,2 mrad, wird die gesamte Intensitätskurve um diesen Betrag korrigiert. In Abbildung 4.30 sind solche Winkelkalibrierungen dargestellt.

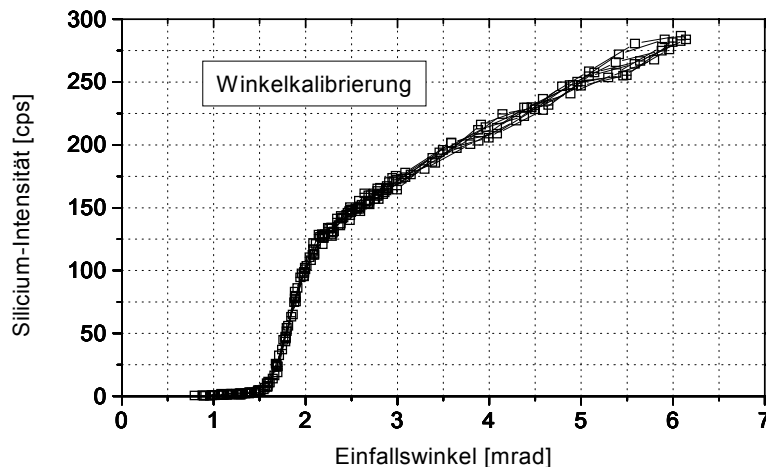


Abb. 4.30: Siliciumfluoreszenz in Abhängigkeit vom Einfallswinkel. Die Kalibrierkurven wurden anhand von unterschiedlich präparierten Siliciumsubstraten (s. Tab. 4.14) ermittelt.

Es ist deutlich zu beobachten, dass unterschiedlich präparierte Siliciumsubstrate keinen Einfluss auf die Form der Siliciumfluoreszenzkurve ausüben. Es kann dadurch ausgeschlossen werden, dass mit Mangan verunreinigte Siliciumoberflächen die Siliciumfluoreszenzkurven beeinflussen. In der Regel wird die Winkelkalibrierung mit einem Wafer mit nativem Oxid oder mit einer SC1-gereinigten Scheibe durchgeführt.

Aus den verschiedenen Winkelkalibrierungen lassen sich nun die Siliciumcounts am Wendepunkt der Intensitätskurve ablesen. Diese sind für die verschiedenartig präparierten Siliciumsubstrate nachfolgend dargestellt.

Da sich mit zunehmender Betriebsdauer die Intensität der Anregungsstrahlung verringert und dadurch auch die Siliciumcounts am Referenzwinkel (Wendepunkt), ist es notwendig, jeweils nach eins bis zwei Wochen die Winkelkalibrierung durchzuführen.

Am Rückstand selbst sind keine Totalreflexionsbedingungen erfüllt, da es sich um eine raue Oberfläche handelt. Es konnte daher angenommen werden, dass die Anregungsstrahlung auch unterhalb des kritischen Winkels der Totalreflexion durch Streuung am Rückstand in den Siliciumbulk eindringt. Dass diese Streuung keinen Einfluss auf die Form der Kurven ausübt, wird in Abbildung 4.30 deutlich. Darin ist zu erkennen, dass zwischen den Fluoreszenzkurven mit Partikelverunreinigungen auf den verschiedenen Siliciumsubstraten und dem kontaminationsfreien Blank Wafer keine Unterschiede existieren.

präpariertes Silicium-Substrat	Silicium-cps am Wendepunkt der Fluoreszenzkurve
A) SC1-Oxid (10 ppmw Mn)	59,66
B) SC1-Oxid (15 ppmw Mn)	59,81
C) SC1-Oxid (20 ppmw Mn)	60,39
D) silikonisierte Siliciumscheibe	60,32
E) silikonisierte Siliciumscheibe	60,34
F) SC1-Oxid	59,85
G) oxidfremde Oberfläche (HF-dip)	58,95
H) SC1-Oxid (spin-on)	59,57
I) Blank-Wafer, natives Oxid	59,25
Mittelwert: $59,79 \pm 0,5$	

Tab. 4.14: *Siliciumintensität am Grenzwinkel der Totalreflexion. Die Proben A-H wurden vor der Winkelkalibrierung mit Mangan verunreinigt, während auf dem Blank-Wafer keine Kontaminationen zu beobachten waren.*

Vielmehr ist augenscheinlich, dass sich die Winkelkalibrierungen durch eine sehr gute Reproduzierbarkeit auszeichnen. Die Siliciumzählraten am Grenzwinkel der Totalreflexion sind für die unterschiedlich präparierten Siliciumsubstrate fast identisch. Dies wird durch die geringe Standardabweichung vom Mittelwert kleiner 1 % deutlich (Tab. 4.14). Die in Abbildung 4.30 dargestellten Siliciumfluoreszenzkurven wurden zuvor einem Algorithmus unterworfen, der sich automatisch nach Durchführung einer Winkelkalibrierung anschließt. Diese Rechenoperation passt die Kurven an den Wendepunkt von 1,83 mrad an.

4.7.5 Einstellung des Messwinkels vor der TXRF Analyse

Bei der externen Kalibrierung misst man einen Wafer mit bekannter Belegung (1 ng) und den Probenwafer unter den gleichen Messbedingungen. Von entscheidender Bedeutung ist dabei der gleiche Einfallswinkel der Anregungsstrahlung. Dieser wird mit Hilfe der Siliciumfluoreszenz, die charakteristisch für die Eindringtiefe und damit für den Einfallswinkel ist, eingestellt. Für die Einstellung des Messwinkels liegt zunächst die Silicium-Zählrate am Wendepunkt der Siliciumfluoreszenzkurve zugrunde. Die Siliciumscheibe wird solange durch die Schrittmotoren geneigt, bis die Siliciumcounts der Probe denen der Winkelkalibrierung am Wendepunkt der Siliciumintensitätskurve entsprechen. Dieser Referenzwinkel wird mit 1,83 mrad angegeben und liegt geringfügig über dem kritischen Winkel der Totalreflexion von 1,78 mrad. Ausgehend von diesem Punkt wird mit Hilfe von Schrittmotoren der Messwinkel von 1,3 mrad einjustiert. Dabei konnte beobachtet werden, dass die erforderlichen 60 Siliciumcounts/s der Proben am Wendepunkt der Siliciumintensitätskurve nicht exakt getroffen wurden, sondern um bis zu $\pm 10\%$ variierten. Während bei den Kalibrierungen ein Algorithmus auftretende Unstimmigkeiten korrigiert, führt diese Abweichung vom Einfallswinkel zu einem Fehler von etwa $\pm 0,05$ mrad. Daraus resultiert eine Verschiebung sowohl der Siliciumfluoreszenzkurven als auch der Intensitätskurven der Verunreinigungen entlang der Winkelachse. Um die Fluoreszenzkurven des Siliciums und des Mangans auf die erwähnte Verschiebung zu untersuchen, wurden für die nachfolgenden

Diskussionen die unterschiedlich präparierten Siliciumsubstrate aus den Unterkapiteln „TXRF-Messung von eingetrockneten Tropfen“ und „Winkelkalibrierung“ verwendet. Zunächst sind in der nachfolgenden Abbildung 4.31 Siliciumfluoreszenzkurven in Abhängigkeit vom Einfallswinkel dargestellt.

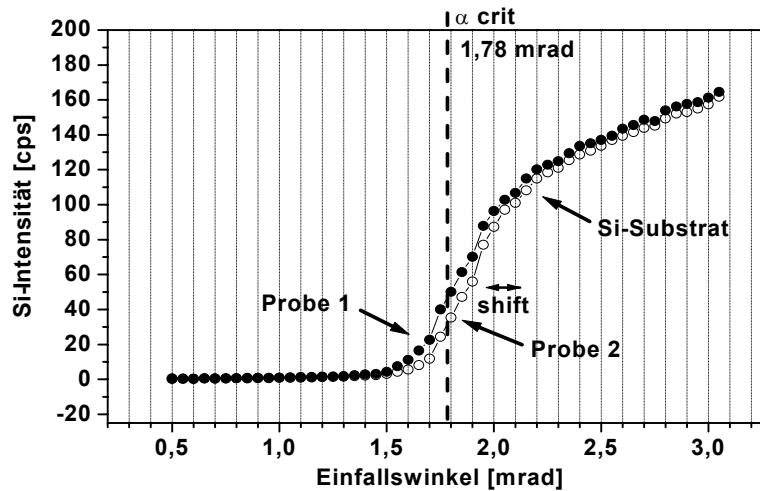


Abb. 4.31: Siliciumintensität in Abhängigkeit vom Einfallswinkel

Die Form der beiden Kurven in Abbildung 4.31 ist vergleichbar. Der Unterschied der Kurven besteht darin, dass der Anregungsstrahl bei der Probe 1 bei einem geringeren Einfallswinkel in den Siliciumbulk eindringt. Deutlich wird dies durch den im Vergleich zur Probe 2 bei geringerem Einfallswinkel eintretenden Anstieg der Siliciumintensität. Beide winkelabhängige Fluoreszenzkurven stammen von der identischen Siliciumscheibe, auf welcher zwei verschiedene Koordinaten gemessen wurden. Diese Messpunkte wurden vorher gezielt mit Mangan verunreinigt. Dadurch konnte neben der Siliciumintensität gleichzeitig die Manganintensität in Abhängigkeit des Einfallswinkels detektiert werden.

Der Einfluss der Verschiebung entlang der Winkelachse wirkt sich ebenso deutlich auf die Fluoreszenzkurven des Mangans aus. In Abbildung 4.32 ist zu erkennen, dass die Fluoreszenzintensität des Mangans von Probe 1 bei einem geringeren Einfallswinkel als Probe 2 deutlich abnimmt. Dies steht im Einklang mit dem Fluoreszenzverhalten des Silicium in Abbildung 4.31. Das bei flacherem Einfallswinkel stattfindende Eindringen der Anregungsstrahlung in den Siliciumbulk vermindert gleichzeitig die Reflektivität des Primärstrahls. Da die Manganverunreinigung sowohl vom einfallenden als auch vom reflektierten Primärstrahl angeregt wird, führt eine Abnahme der Reflektivität der Anregungsstrahlung auch zu einer Verminderung der Manganfluoreszenz.

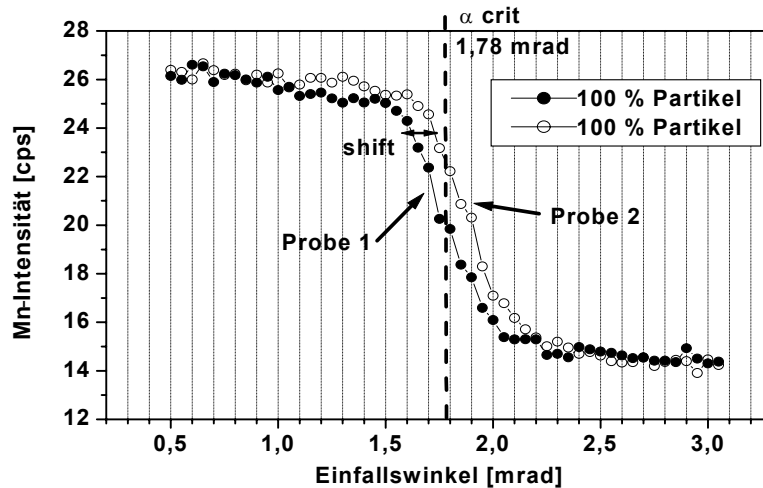


Abb. 4.32: Mn-Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit vom Einfallswinkel.

Als verantwortlich für die geringfügigen Verschiebungen entlang der Winkelachse wird hauptsächlich die Einstellung des Messwinkels am Wendepunkt der Siliciumfluoreszenzkurve angesehen. Die dargestellten winkelabhängigen TXRF-Messungen wurden innerhalb von 24 Stunden durchgeführt. Eine Verschiebung der Intensitätskurven entlang der Winkelachse aufgrund verminderter Röhrenleistung kann dadurch ausgeschlossen werden.

Die in den anderen Kapiteln erhaltenen Ergebnisse deuteten darauf hin, dass die Quantifizierung der Filmkontaminationen mit einem Partikelstandard eine Überbewertung der direkten TXRF-Messung zur Folge hat. Deutlich wurde dies durch den Vergleich mit anderen Analysemethoden in Kapitel 4.3.

Der Vergleich von identischen Siliciumscheiben mit TXRF und radiochemischen Messmethoden untermauert diese Resultate. Die Versuchsreihe belegt, dass die mit TXRF gemessene Ausgangsbelegung etwa um den Faktor 1,3 höher liegt als die mit radiochemischen Analysemethoden detektierte Mn-Verunreinigung.

Auch durch den internationalen Vergleich mit anderen TXRF 8010-Anwendern konnten Hinweise erlangt werden, dass die durch TXRF ermittelte Ausgangsbelegung überschätzt wird. In diesen VPD-TXRF Ringversuchen wurden TRR-Werte von nur maximal 70 % für Eisen erreicht. Als verantwortlich dafür kann unter anderem die Kalibrierung der TXRF-Methode angesehen werden ^[102].

4.7.6 Systematischer Winkelfehler

In Abbildung 4.33 sind experimentell bestimmte winkelabhängige Fluoreszenzkurven des Siliciums dargestellt. Es handelt sich hierbei um ein silikonisiertes Siliciumsubstrat, auf dem zwei verschiedene Punkte gemessen wurden. Anhand dieser Kurven soll erläutert werden, wie es aufgrund der Winkeleinstellung am Wendepunkt der Siliciumfluoreszenzkurve zur systematischen Überbewertung der Ausgangsbelegungen des Mangans kommen kann. Wie in dem vorangegangenen Unterkapitel 4.7.4 „Winkelkalibrierung“ gezeigt werden konnte, liegt für die Einstellung des Messwinkels zunächst die Silicium-Zählrate am Wendepunkt der Siliciumfluoreszenzkurve zugrunde. Aus Tabelle 4.14 ging hervor, dass am Referenzwinkel

von 1,83 mrad 60 Siliciumcounts detektiert werden. Ausgehend vom Referenzwinkel erfolgt die Einstellung des Messwinkels mit Hilfe von Schrittmotoren in definierten Skalenteilen.

In der nachstehenden Grafik sind sowohl der Referenzwinkel als auch die Siliciumcounts hervorgehoben. Es ist augenscheinlich, dass bei einem Einfallswinkel von 1,83 mrad keine 60 Siliciumcounts detektiert werden, sondern bei etwa 1,9 mrad. Das legt die Vermutung nahe, dass die TXRF Messung nicht bei dem eingestellten Winkel von 1,3 mrad stattfindet, sondern ca. bei 1,37 mrad. Offensichtlich kommt es zur systematischen Verschiebung des Messwinkels.

Als Ursache dafür wird eine Verschiebung der Intensitätskurven entlang der Winkelachse aufgrund verminderter Röhrenleistung ausgeschlossen, da die Winkelkalibrierung und die abgebildeten winkelabhängigen Fluoreszenzkurven innerhalb einer Woche durchgeführt wurden.

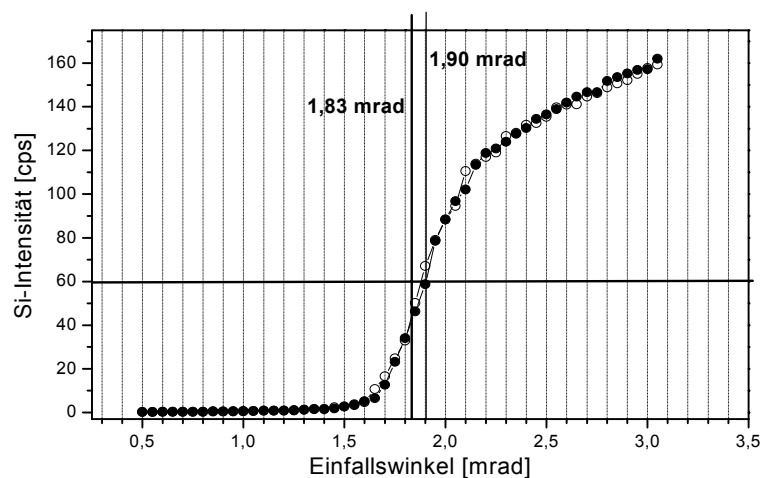


Abb. 4.33: Si-Intensität in Abhängigkeit des Einfallswinkels. Die Siliciumscheibe wurde vor der TXRF-Analyse silikonisiert und gezielt mit Mangan verunreinigt.

Um einen Eindruck der daraus resultierenden möglichen Konsequenzen zu vermitteln, sind in Abbildung 4.34 winkelabhängige TXRF-Messungen von Mn-Verunreinigungen und des 1 ng Ni-Standards abgebildet. Der Mangan-droplet zeigt darin exemplarisch das charakteristische winkelabhängige Fluoreszenzverhalten, wie es überwiegend für die eingetrockneten VPD-Rückstände beobachtet wurde. Die Kurven wurden so normiert, dass der Schnittpunkt beim TXRF-Messwinkel von 1,3 mrad lag.

Verschiebt sich der Einfallswinkel entlang der Winkelachse von 1,3 auf etwa 1,37 mrad, steigt die Mn-Intensität der filmartigen Verunreinigung von 25 auf 29 an. Da die Mn-Intensität linear in die Berechnung der Oberflächenbelegung eingeht, erhöht sich die berechnete Mn-Konzentration in diesem Beispiel um den Faktor von 1,16.

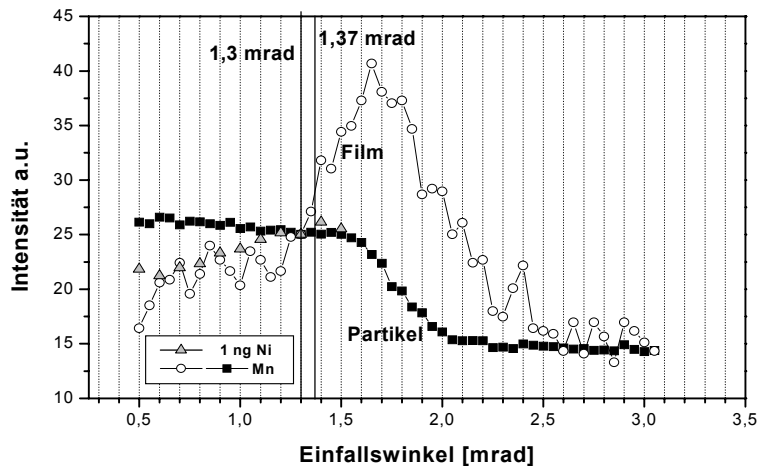


Abb. 4.34: winkelabhängige TXRF-Messungen von Film- und Partikelkontaminationen.

Auch der Mangan-,droplet' und der Ni-Standard weisen in dem für diese Diskussion wichtigen Winkelbereich von 1,3-1,4 mrad geringfügige Unterschiede auf. Während die Fluoreszenzintensität des Nickelstandards mit steigendem Einfallswinkel zunimmt, weist das Fluoreszenzprofil des Mangan-droplets eine negative Steigung auf. Es ist daher nicht auszuschließen, dass eine Verschiebung des Einfallswinkels zu größeren Winkeln die Quantifizierung von partikelartigen Kontaminationen mit dem 1 ng Ni-Standard (74 % Partikel) beeinträchtigt. Dies hätte im konkreten Beispiel eine Unterbewertung der Kontaminationen zur Folge.

4.8 Diskussion

4.8.1 Mangankontamination aus SC1-Lösungen

Mit zunehmender Mn-Konzentration in der SC1-Lösung konnte eine stärkere H_2O_2 -Zersetzung beobachtet werden (Kap. 4.1.2). Das zweiwertige Mangan wird in der SC1-Lösung zur drei- bzw. vierwertigen Stufe oxidiert, die möglicherweise stärker adsorbiert. Dies stünde im Einklang mit der beobachteten stärkeren H_2O_2 -Zersetzung. Ab 15 ppm Mn in der SC1-Lösung deuten winkelabhängige TXRF-Messungen auf eine Zunahme des Partikelanteils der Mangankontamination hin, was auf eine verstärkte Adsorption von MnO_2 hinweisen könnte. Diese Vermutungen werden durch XPS-Spektren unterstützt, die auf die Manganspecies Mn_2O_3 und/oder MnO_2 hindeuten. Ob es sich bei der adsorbierten Verbindung um Mn_2O_3 und/oder MnO_2 handelt, kann nicht eindeutig geklärt werden. Die Interpretationen der XPS-Spektren lassen einen großen Spielraum zu ^[139].

Winkelabhängige TXRF-Untersuchungen zeigen deutlich, dass der Filmanteil der Manganadsorption auf Siliciooberflächen, die zuvor aus SC1-Lösungen mit einem Mangangehalt von 200-2000 ppbw präpariert wurden, überwiegt (Kap. 4.7.1). Dieser liegt stabil zwischen 80 und 86 %. Es kann daher angenommen werden, dass sich die Fluoreszenzprofile der winkelabhängigen TXRF-Messungen nicht wesentlich voneinander

unterscheiden. Die beobachtete Verdopplung der Adsorptionsrate der Mangankontamination der SC1-präparierten Proben kann daher mit großer Wahrscheinlichkeit nicht auf eine „falsche“ Interpretation der TXRF-Oberflächenbelegung zurückgeführt werden.

4.8.2 Mn-TRR-Werte

Für die Bestimmung der Mn-TRR Werte der SC1-präparierten Siliciumscheiben wurde eine Ausgangsbelegung von $1\text{-}10 \times 10^{12}$ Atome/cm² gewählt. Alle mit Hilfe von TXRF ermittelten Mn-TRR-Werte liegen deutlich unterhalb des Maximalwertes von 1 und bewegen sich zwischen 0,55 und 0,68. Dabei zeichnet sich ein konzentrationsabhängiger Trend ab. Ab einer Manganmenge von 6×10^{14} Atomen im VPD-Rückstand verringern sich die TRR-Werte noch deutlicher. Aufgrund der eigenen Untersuchungen sind diese Minderbefunde nicht auf Massenabsorptionseffekte zurückzuführen. Diese Annahme wird dadurch bekräftigt, dass selbst durch die drastische Reduzierung der Matrix und des Mangans im VPD-Rückstand keine nennenswerten Steigerungen der Mn-TRR-Werte zu beobachten waren (Kap. 4.8.1).

Einen erheblichen Einfluss auf die Bestimmung der TRR-Werte hat die mittels TXRF bestimmte Ausgangsbelegung. Diese Feststellung beschränkt sich nicht nur auf die eigenen Untersuchungen, sondern wird im jüngsten internationalen Ringversuch bestätigt ^[18]. In diesem Vergleich spielt auch hier die Art der Kalibrierung eine große Rolle. Unter den TXRF 8010-Anwendern kommt es systematisch zur Überbewertung der filmartigen Fe- und Ni-Kontaminationen, wenn die Ausgangsbelegungen mit einem partikelartigen Ni-droplet kalibriert werden. Der Überbewertungsfaktor der direkten TXRF 8010-Messungen im Vergleich zu Rutherford-Backscattering-Messungen (RBS), die als Referenz dienen, liegt bei diesen Untersuchungen zwischen 1,1 und 2,2.

Weitere Untersuchungen, die diese Ergebnisse untermauern, wurden in Kapitel 4.3 durchgeführt. Die Bestimmung der Mn-TRR-Werte unter ‚Umgehung‘ der direkten TXRF-Messungen führt zu Ergebnissen, die abgesehen von der internen TXRF-Kalibrierung nahezu bei 1 liegen.

4.8.3 Vergleich zwischen interner und externer Kalibrierung Einfluss auf die Wiederfindungsrate

Unabhängig von der Art der Verunreinigung kann es prinzipiell immer dann zu ‚verfälschten Interpretationen‘ der Kontaminationen mittels TXRF kommen, wenn die winkelabhängigen Fluoreszenzkurven des Analyten und des Standards unterschiedliche Profile aufweisen. Eine zuverlässige Kalibrierung findet im Idealfall dann statt, wenn das Verhältnis der Fluoreszenzintensität des zu untersuchenden Elements und des Standards unabhängig vom Einfallswinkel konstant bleibt. Betrachtet man in diesem Zusammenhang die Fluoreszenzkurven von VPD-Rückständen oder Mangan-droplets (Fe) (Partikel) und dem 1 ng Ni-droplet, treten in dem für diese Diskussion wichtigen Winkelbereich von 1,3-1,4 mrad geringfügige Unterschiede auf (Kap. 4.7.1). Nach eigenen Einschätzungen können diese Unstimmigkeiten eine Unterbewertung des Analyten von ca. 5-10 % hervorrufen. In Kapitel 4 hatte sich mit einer Ausnahme angedeutet, dass TXRF 8010 im Vergleich zu TXRF EXTRA und AAS überwiegend niedrigere Mn-TRR-Werte liefert. Diese Unterschiede liegen im Durchschnitt bei 10 %. Die beobachteten Differenzen der TRR-Werte von TXRF 8010 und

TXRF EXTRA / AAS können somit auf die Kalibrierung der partikelartigen Kontaminationen (100 % Partikel) mit dem externen 1 ng Ni-Standard (74 % Partikel) zurückgeführt werden. Wie in Kapitel 4 gezeigt wurde, ergeben sich deutliche Minderbefunde in den Wiederfindungsraten, wenn Rubidium extern mit dem 1 ng Ni-Standard kalibriert wird. Die Ursachen der geringen Wiederfindungsrate (Tab. 4.15) können sicherlich nicht alleine durch die externe Kalibrierung mit dem Ni-Standard begründet werden. Weitere Interpretationsansätze zu der Wiederfindungsproblematik findet man in der Literatur neben beispielsweise Eisen auch an einer Vielzahl von anderen Elementen.

Präparationsart vor VPD	TXRF vor VPD [10 ¹² Atome/cm ²]	Rb abs. im VPD-Rückstand [10 ¹² Atome] (externe Kalib. 1 ng Ni)	Wiederfindungsrate RR von Rb (externe Kalib. 1 ng Ni)
SC1	3,4	4,34	0,62
SC1	8,8	4,7	0,67
wässr. Lösung	1	4,84	0,69
wässr. Lösung	8,3	5,18	0,73
def. Mengen	3,76*	5,18	0,73

* nicht mit direkter TXRF bestimmt

Tab. 4.15 Wiederfindungsraten von 1 ng Rubidium. Die Kalibrierung erfolgte extern mit dem 1 ng Ni-Standard.

Auch in diesen Beispielen treten deutliche Minderbefunde von TXRF gegenüber der verwendeten Vergleichsmethode ICP-MS auf ^[93].

Unter anderem führen die Autoren die beobachteten Unstimmigkeiten auf Rückstandseffekte zurück, die bei TXRF eine Abschwächung der primären Anregungsstrahlung zur Folge haben. Mikroskopische Aufnahmen zeigen inselförmige Kristallite im Rückstand, die möglicherweise innere Kontaminationen einschließen und vor der Anregungsstrahlung ‚abschatten‘. Die Höhe der Kristallite wird teilweise mit größer 1 µm angegeben. Unter Totalreflexionsbedingungen beträgt die Eindringtiefe der Anregungsstrahlung jedoch nur 3-5 nm.

Deutliche Minderbefunde der Wiederfindungsraten von TXRF treten auch im nachfolgenden Beispiel auf ^[21]. In dieser Studie wurden drei verschiedene Ni-Lösungen auf Siliciumscheiben aufpipettiert und anschließend eingetrocknet. Die droplets enthielten einmal nur Ni, im anderen Beispiel zusätzlich jeweils 1 ng Cu, Ti und Ca und schließlich neben Ni noch 26 weitere Elemente mit jeweils 1 ng. Während die beiden erstgenannten Ni-droplets TXRF-Wiederfindungsraten nahe 100 % liefern, liegen die Ergebnisse der zuletzt genannten Lösung bei nur 50 % vom theoretischen Erwartungswert. Die Autoren schließen Massenabsorptionseffekte oder die zuvor erwähnten ‚Abschattungseffekte‘ als Ursache für die Minderbefunde aus. Begründet wurde diese Annahme durch eine weitere Studie. Darin konnte festgestellt werden, dass die TXRF-Wiederfindungsraten von 1 ng Ni-droplets, die zusätzlich 100 ng Al oder 100 ng Si enthielten, nahe dem theoretischen Wert von 100 % lagen. Obenstehende Beispiele zeigen deutlich, dass nicht unbedingt die im droplet befindliche Gesamtmenge der Matrix für Minderbefunde des Analyten verantwortlich ist, sondern vielmehr die Zusammensetzung der eingetrockneten Probe.

Es ist wahrscheinlich, dass das erstgenannte Beispiel aus der Literatur auch auf das Rubidium zutrifft.

Die in Kapitel 4 erhaltenen TRR-Werte von nahezu 1, die auf der internen Kalibrierung von TXRF 8010 basieren, können daher auf zwei Effekte zurückgeführt werden, die sich gegenseitig kompensieren. Hier ist zunächst die bereits diskutierte Überbewertung der direkten TXRF-Messung zu erwähnen, die durch die externe Kalibrierung mit dem 1 ng Ni-Standard hervorgerufen wird. Der zweite Effekt betrifft die TXRF-Messung des VPD-Rückstandes, in dem sowohl Mangan als auch der interne Standard Rubidium enthalten sind. Die für die interne Kalibrierung erforderlichen Rubidiumcounts werden aus diesem Spektrum entnommen. Kommt es zu einer verminderten Fluoreszenzstrahlung des Rubidiums, resultiert daraus nach der TXRF-Kalibriergleichung (Glg. 4.1) eine Überbewertung des Mangans. Die Konsequenzen für die Bestimmung der Mn-TRR-Werte sind nun offensichtlich. Nach Gleichung 1.2 erhält man die TRR-Werte des Mangans, wenn die aus der Analyse der VPD-Rückstände erhaltenen Mn-Mengen durch den Aufkonzentrierungsfaktor geteilt und ins Verhältnis der durch direkte TXRF-Messung analysierten Mn-Oberflächenbelegung gesetzt werden. Beide Variablen vergrößern sich etwa um den gleichen Faktor, sodass letztendlich TRR-Werte von nahezu 1 resultieren.

Weiterhin konnte in Kapitel 4.3 beobachtet werden, dass die auf der internen Kalibrierung von TXRF 8010 basierenden Mn-TRR Werte auf 1,3 ansteigen. Auch hier liegen die Ursachen für die hohen Mn-TRR-Werte in der TXRF-Messung des VPD-Rückstands begründet. Der Minderbefund der Fluoreszenzintensität des Rubidiums führt nach Gleichung 4.1 ‚fälschlicherweise‘ zu einer Überbewertung des Mangans im VPD-Rückstand. Dagegen zeigen AAS, EXTRA und TXRF 8010 (externe Kalibrierung) Mn-TRR-Werte, die nahezu den Optimalwert von 1 erreichen. In diesem Beispiel resultiert die ‚Ausgangsbelegung‘ nicht aus direkten TXRF-Messungen, sondern errechnet sich aus den definierten Manganmengen, die vor dem VPD-Verfahren auf die Siliciumscheiben aufgebracht wurden. Unter Umgehung der direkten TXRF-Messungen, die wie bereits diskutiert die ‚Ausgangsbelegung‘ überbewerten, ergeben sich zufriedenstellende Ergebnisse. Die Ausnahmen bilden in dieser Versuchsreihe die durch interne Kalibrierung von TXRF 8010 gewonnenen Mn-TRR-Werte.

Dass mittels interner Kalibrierung von TXRF 8010 und TXRF EXTRA II A unterschiedliche Mn-TRR-Werte resultieren, steht prinzipiell im Widerspruch zueinander. Beide Instrumente verfolgen das gleiche Messprinzip und nutzen aus den Spektren die Nettocounts des Analyten und des Standards für die Quantifizierung. Unterschiede existieren bei der Einstellung des Messwinkels vor der eigentlichen Analyse. Während TXRF 8010 den Einfallswinkel mit Hilfe der Fluoreszenzintensität des Bulksiliciums einjustiert (Kap. 4.7.5), ist der Messwinkel von EXTRA II A feststehend und liegt für Molybdänanregung etwa bei 1,3 mrad. Dieser Unterschied sollte keinen Einfluss auf das Ergebnis haben, da sowohl der interne Standard als auch der Analyt die gleiche Matrix erfahren. Es ist daher davon auszugehen, dass das Fluoreszenzverhältnis beider Elemente unabhängig vom Einfallswinkel konstant bleibt. Geringfügige ‚Abweichungen‘ vom eingestellten Messwinkel fallen dadurch nicht ins Gewicht.

Ein möglicher Erklärungsansatz könnte in den gerätespezifischen relativen Empfindlichkeiten des Instruments gegenüber den Elementen zu finden sein. Diese spielen für die Quantifizierung eine ebenso wichtige Rolle (Glg. 4.1) wie die Nettocounts der zu untersuchenden Elemente und sollten aus diesem Grund für jedes Instrument experimentell bestimmt werden. Aufgrund der enormen Anzahl an Elementen und des damit verbundenen experimentellen Zeitaufwandes der Probenpräparation werden die relativen Empfindlichkeiten daher oftmals nur von einzelnen Elementen gemessen. Die nicht

experimentell bestimmten Empfindlichkeiten der verbleibenden Elemente werden extrapoliert. Die in dieser Arbeit verwendeten Empfindlichkeitsfaktoren wurden vom Hersteller mitgeliefert. Da es keine Information über deren Entstehung gibt, ist es nicht ausgeschlossen, dass die relativen Empfindlichkeiten von Elementen - auch von Rubidium - den experimentellen Gegebenheiten nicht angepasst wurden. Nach Gleichung 4.1 wäre dann ein ‚verfälschtes‘ Ergebnis nicht auszuschließen.

Weitere gezielte Experimente, die zur Lösung dieser Fragen hätten beitragen können, wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht durchgeführt.

4.8.4 Desorptionsversuche

Die einfach durchführbare Desorption mit HNO_3 untermauert, dass Mangan fast ausschließlich als ‚Oberflächenspezies‘ vorliegt. Diese Tatsache ist zunächst nicht einsichtig, da Mangan eine sehr hohe Affinität zum Sauerstoff aufweist und in der Natur fast ausschließlich an diesem gebunden vorliegt. Auch die angefertigten XPS-Spektren der Siliciumprouben, die aus SC1-Lösungen und aus wässrigen alkalischen Lösungen bei pH 9 hergestellt wurden, deuten auf die Adsorption zweier Manganoxid-Spezies hin, nämlich Mn_2O_3 und/oder MnO_2 . Offensichtlich liegt Mangan bereits in diesen Verbindungen vor, bevor es an der Oberfläche adsorbiert und lagert sich deshalb nicht im Oxid ein.

Wie in Kapitel 4.1.6 dargelegt wurde, zeigen die SC1-präparierten Proben in einem sich anschließenden VPD-Experiment eine Collecting Efficiency von nahezu 1. Dieser Befund ging aus der Tatsache hervor, dass sich Mangan nach einem zweiten Abrollvorgang der Siliciooberfläche mit einem erneuten DSE-Tropfen mittels TXRF nicht mehr nachweisen lassen konnte. Für die aus alkalischen wässrigen Lösungen bei pH 9 hergestellten Proben wurden keine VPD-Experimente durchgeführt. Es wird in diesem Fall trotzdem von einer ähnlich hohen Collecting Efficiency ausgegangen wie bei den SC1-Proben, da XPS-Spektren zufolge auf beiden Siliciooberflächen die gleiche Manganoxid-Spezies adsorbiert.

Der Vergleich der Mn-TRR-Werte zwischen ursprünglich SC1-präparierten Proben und aus wässrigen sauren Lösungen kontaminierten Siliciumscheiben zeigt eine gute Übereinstimmung der verwendeten Analysemethoden. Auch hier kann daher angenommen werden, dass die Collecting Efficiency der ursprünglich aus sauren Manganlösungen hergestellten Proben einen Wert von nahezu 1 aufweist.

Kapitel 5

Vergleich zwischen radiochemischen Messmethoden und TXRF

Unter den allgemeinen Gesichtspunkten ist zu erwähnen, dass sich die Radiochemie durch zwei wesentliche Merkmale auszeichnet:

- hohe Nachweisempfindlichkeit der Radioaktivität
- Möglichkeit der Markierung

Für die Nachweisempfindlichkeit ist die Halbwertszeit des Radionuklids wichtig. Die eingesetzten Isotope Fe-59 und Mn-54^[129] zeichnen sich durch geringe Halbwertszeiten von 45 bzw. 303 Tagen aus und können dadurch unter den angewandten Versuchsbedingungen mit einer Empfindlichkeit von 10^7 Atomen/cm² detektiert werden. Dieser Bereich liegt deutlich unterhalb der Nachweisgrenze von VPD-TXRF.

Das zweite wesentliche Merkmal der Anwendung von Radionukliden ist die Markierung. Unter anderem kann die Markierung durch radioaktive Isotope zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen, zur Messung von Geschwindigkeitskonstanten, Diffusionskoeffizienten und Transportvorgängen in homogenen und heterogenen Systemen dienen^[58]. Andere gebräuchliche Bezeichnungen sind die Methode der radiochemischen Indizierung oder ‚tracer‘ Methode. Die Elemente Fe und Mn können durch geringe Mengen radioaktiver Isotope ersetzt werden und dadurch den direkten Vergleich zwischen TXRF und Radiochemie ermöglichen. Daneben erlauben die eingesetzten Radionuklide Fe-59 und Mn-54 den Vergleich zwischen verschiedenen radiochemischen Messmethoden, nämlich die Detektion von Elektronen und die Spektrometrie von γ -Quanten^[58].

Eine notwendige Voraussetzung für die Anwendung von radioaktiven Isotopen zur Markierung ist, dass sich diese gleich verhalten wie die inaktiven Atome. Dies ist erfüllt, wenn beide Isotope chemisch identisch und die relativen Massenunterschiede gering sind.

Die Verwendung von Radionukliden für die Bestimmung von TRR-Werten ist sinnvoll, da die γ -Strahlung nicht von Matrixeffekten beeinflusst wird. Durch die hohe Energie der γ -Strahlung dringt diese ohne nennenswerte Wechselwirkung durch den VPD-Rückstand, sodass Massenabsorptionseffekte bei der Analyse nicht zur Geltung kommen. Massive VPD-Rückstände können bei der β - und TXRF-Analyse eine Rolle spielen und die emittierten Elektronen bzw. die Röntgenfluoreszenz absorbieren. Die γ -Strahlungen der Isotope Mn-54 und Fe-59 weisen eine Energie von 836 bzw. 1099 und 1292 keV auf. Die Energien der emittierten Elektronen dieser Isotope liegen für Mangan bei 829 bzw. für Eisen bei 273 und 475 keV^[58].

5.1

Kalibrierung

Die verwendeten Lösungen wurden für jede Kontamination bzw. Kontaminationsreihe neu angesetzt. Die entsprechenden Konzentrationen der Mn(NO₃)₂- bzw. Fe(NO₃)₂-Lösungen wurden durch Verdünnen von AAS-Standards mit DI-Wasser angesetzt. Den Kontaminationslösungen wurden geringe Mengen der radioaktiven Isotope Mn-54 oder Fe-59 zugesetzt. Definierte Mengen dieser Lösungen wurden auf Siliciumbruchstücke pipettiert,

deren chemisches Oxid zuvor durch einen HF-Dip entfernt wurde. Anschließend erfolgte die Trocknung mit einer Infrarotlampe. Im Hinblick auf die bevorstehenden VPD-Experimente wurden die eingesetzten Volumina so gewählt, dass die eingesammelte Menge an Mangan oder Eisen innerhalb der Kalibrierkurven lag. Für die Erstellung der Kalibrierkurven wurde jedes Volumen zweimal auf ein separates Bruchstück pipettiert. Nach dem Trocknungsprozess erfolgte die Bestimmung der emittierten Elektronen und die Detektion der γ -Quanten mit einem Proportionalzähler bzw. mit einem GeLi-Detektor. Abbildung 5.1 zeigt exemplarisch die Kalibrierkurven der radiochemischen Methoden am Beispiel Mangan. Zusätzlich wurden die Bruchstücke auch mit TXRF gemessen. Hierbei erfolgte die Quantifizierung extern mit einem 1 ng Nickelstandard.

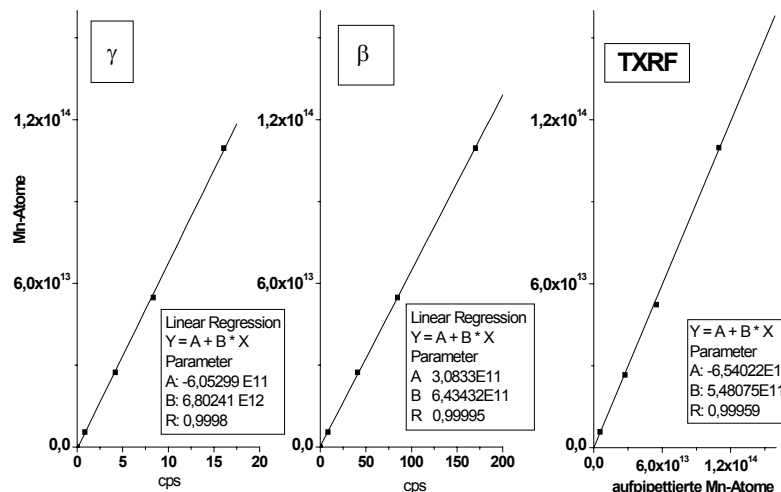


Abb.5.1: Kalibrierkurven der Radiochemie und TXRF-Messungen der identischen Proben.

Sowohl die Kalibrierkurven der Radiochemie als auch die TXRF-Messungen der identischen Proben zeichnen sich durch eine sehr gute Linearität aus. Deutlich wird dies an den Korrelationskoeffizienten R in Abbildung 5.1.

5.2 Auswertung

5.2.1 ‚Direkte‘ β -Messung

Um die Ergebnisse der β -Messung mit ‚direkter‘ TXRF vergleichen zu können, mussten die ermittelten Zählraten in Atome umgerechnet und durch die Fläche des Wafer-Bruchstücks dividiert werden.

Die Fläche der Waferbruchstücke wurde über die Masse bestimmt. Dies war notwendig, da die Bruchstücke nicht in regelmäßigen Flächen brachen und somit die Fläche nicht über das Abmessen der Bruchkanten ermittelt werden konnte.

Durch Wiegen der verwendeten Wafer vor der Präparation wurde eine durchschnittliche Masse bestimmt. Die Flächenberechnung der Wafer ist im Anhang N angefügt.

5.2.2 VPD- β/γ -Messung

Die nach dem VPD-Verfahren durchgeführten radiochemischen Messungen der Rückstände wurden anhand der Kalibrierkurven in Atome umgerechnet und anschließend durch die Fläche der verwendeten Siliciumscheiben geteilt. Die so ermittelte Einheit Atome/cm² konnte direkt mit den TXRF-Daten verglichen werden.

5.3 Probenpräparation

Die Präparation der radioaktiv markierten Siliciumscheiben mit Mn und Fe ist überwiegend identisch mit der Präparation der inaktiven Scheiben aus den vorangegangenen Kapiteln. Die Kontamination der Siliciumscheiben erfolgte zunächst nach dem Verfahren von Hourai^[82]. Hierbei wurde ein bestimmtes Volumen der Standardlösungen aufpipettiert bis die gesamte Oberfläche benetzt war. Nach 10 Minuten wurde die Flüssigkeit mit Hilfe einer Waferschleuder abrotiert. In einer zweiten Versuchsreihe wurde die Mn-Kontamination durch das Aufpipettieren definierter Mn-Mengen auf die SC1-gereinigten Siliciumscheiben aufgebracht. Die Siliciumscheiben wurden nach dem Ätzprozess im VPD-Reaktor ausschließlich mit der DSE-Lösung nach Shimono abgerollt^[23, 47] (Kap. 1.7.1).

5.4 Vergleich zwischen direkter TXRF/ β -Messung am Beispiel Mangan und Eisen

Der Vergleich zwischen direkter TXRF/ β -Messung beschränkte sich nur auf wenige Beispiele. Für die Bestimmung der Oberflächenbelegungen mittels β -Messung mussten die Siliciumscheiben in Bruchstücke zerteilt werden und standen deshalb einem VPD-Prozess nicht mehr zur Verfügung. Es wurden ausschließlich ganze Wafer für den Vergleich zwischen VPD-TXRF/ β - γ -Analyse verwendet.

Die kontaminierte Siliciumscheibe wurde zunächst mit direkter TXRF analysiert, anschließend in neun Bruchstücke zerteilt und die Zählraten der emittierten Elektronen gemessen.

Das Ergebnis ist in Tabelle 5.1 dargestellt.

β -Messung, Mn-54 [E12 Atome/cm ²]	TXRF [E12 Atome/cm ²]	Differenz [%]
1,84 ± 0,03	2,46 ± 0,41	33,7

Tab. 5.1: Vergleich zwischen β -Messung und direkter TXRF am Beispiel Mangan. Die Fehlerbalken der Mn-Belegung mittels TXRF ergeben sich aus neun Messungen auf der Siliciumscheibe. Der Fehler der β -Analyse resultiert aus drei Messungen.

Der Vergleich zwischen β -Messung und direkter TXRF am Beispiel Mangan untermauert die aus Kapitel 4 gewonnenen Erkenntnisse, dass ‚direkte‘ TXRF-Analysen filmartige Kontamination überbewerten, wenn diese mit Hilfe eines Partikelstandards kalibriert wurden.

Aus winkelabhängigen TXRF-Messungen der radiochemisch präparierten Siliciumscheiben geht hervor, dass die adsorbierten Kontaminationen filmartig auf der Oberfläche vorliegen. Um einen noch gezielteren Vergleich zwischen β -Messung und direkter TXRF zu ermöglichen, wurden von dieser Siliciumscheibe drei Bruchstücke ausgewählt und mit den beiden Methoden analysiert. Durch drei TXRF-Messungen auf jedem Bruchstück konnten erhebliche Schwankungen der Oberflächenbelegung deutlich gemacht werden.

Proben-Nr.	β -Messung, Mn-54 [E12 Atome/cm ²]	TXRF [E12 Atome/cm ²]	Differenz [%]
1	1,94 \pm 0,18	2,18 \pm 0,66	12,4
2	1,92 \pm 0,10	3,34 \pm 0,73	74,0
3	1,99 \pm 0,05	2,88 \pm 0,53	44,7

Tab. 5.2: Vergleich zwischen TXRF und β -Messung. Die Abweichungen vom Mittelwert resultieren aus drei β -Messungen und drei TXRF-Analysen des identischen Bruchstücks.

Die Differenz zwischen β -Messung und TXRF-Analyse der identischen Bruchstücke steigt auf durchschnittlich 43,7 % an. Die Messung der gesamten Siliciumscheibe weist auf eine geringere Differenz von 33,7 % zwischen den beiden Analysemethoden hin.

Tabelle 5.3 zeigt den Vergleich zwischen β -Messung und direkter TXRF am Beispiel Eisen.

β -Messung, Fe-59 [E12 Atome/cm ²]	TXRF [E12 Atome/cm ²]	Differenz [%]
0,94 \pm 0,03	1,34 \pm 0,43	42,6

Tab. 5.3: Vergleich zwischen β -Messung und direkter TXRF am Beispiel Eisen. Die Fehlerbalken der Fe-Belegung mittels TXRF ergeben sich aus neun Messungen auf der Siliciumscheibe. Der Fehler der β -Analyse resultiert aus drei Messungen.

Auch am Beispiel von Eisen analysiert ‚direkte‘ TXRF eine höhere Ausgangsbelegung als die β -Messung. Hier liegt die ermittelte Differenz zwischen den beiden Methoden bei 42,6 %. Wie bereits in Kapitel 4.7.1 erwähnt, adsorbiert Eisen überwiegend als filmartige Spezies auf der Siliciumoberfläche. Auch in diesem Fall wird die Überbewertung der ‚direkten‘ TXRF-Messung durch die Kalibrierung mit dem 1 ng Ni-droplet Standard hervorgerufen.

5.5

Bestimmung der Collecting Efficiency mittels γ/β -Analyse

In Kapitel 4 wurde bereits dargelegt, dass sich Mangan durch einen Abrollprozess mit einem DSE-Tropfen sehr effektiv einsammeln lässt. Es wurde eine Collecting Efficiency von nahezu 1 ermittelt. Die radiochemischen Untersuchungen bestätigen diese Ergebnisse. In Abbildung 5.2 ist zu beobachten, dass nach dem ersten Abrollprozess 96,5 % der Ausgangsbelegung eingesammelt werden. Aufgrund der vergleichsweise besseren Empfindlichkeit der Radiochemie gegenüber der TXRF-Analytik sind aus der Graphik noch zusätzliche Erkenntnisse zu gewinnen. Durch drei weitere Abrollvorgänge mit jeweils einem

separaten DSE-Tropfen werden noch etwa 0,7 % der Ausgangsbelegung detektiert. Etwa 2,8 % der Gesamtmenge des Mangans befinden sich nach vier Abrollvorgängen immer noch auf der Oberfläche.

Wie aus den β -Messungen der abgerollten Proben hervorging, verteilen sich die Restkontaminationen homogen über die gesamte Siliciumoberfläche.

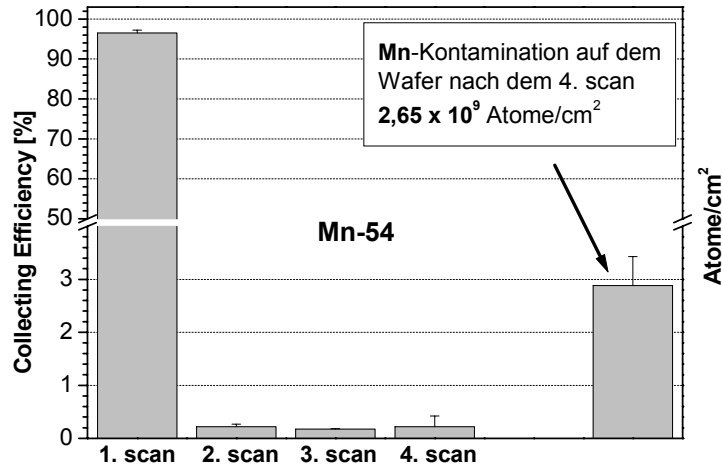


Abb. 5.2: Mn-54. Radiochemische Messungen von VPD-Rückständen und von der abgerollten Siliciumoberfläche. Die Wafer wurden insgesamt viermal mit je 200 μ L DSE-Lösung abgerollt. Dargestellt ist die Collecting Efficiency, die aus der radiochemischen Messung der Kontamination im eingetrockneten DSE-Tropfen hervorgeht.

Die Ausgangsbelegung wurde aus der Summe der Mn- bzw. Fe-Kontaminationen gebildet, die aus den vier Abrollvorgängen (scan) mit einem separaten DSE-Tropfen und der verbleibenden Oberflächenbelegung auf der Siliciumoberfläche resultiert.

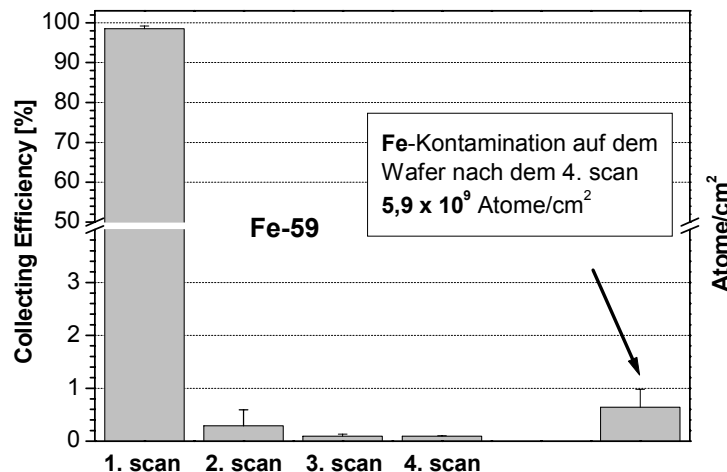


Abb. 5.3: Fe-59. Radiochemische Messungen von VPD-Rückständen und von der abgerollten Siliciumoberfläche. Die Wafer wurden insgesamt viermal mit je 200 μ L DSE-Lösung abgerollt. Dargestellt ist die Collecting Efficiency, die aus der radiochemischen Messung der Kontamination im eingetrockneten DSE-Tropfen hervorgeht.

Prinzipiell zeigt Eisen in Abbildung 5.3 ein ähnliches Verhalten wie Mangan. Im DSE-Tropfen des ersten Abrollprozesses wird der Hauptteil der Kontamination eingesammelt. Die Collecting Efficiency liegt mit 98,5 % etwas höher als die des Mangans. In den nächsten drei DSE-Tropfen können noch geringe Mengen der Eisenkontamination detektiert werden. Auch Eisen lässt sich nicht zu 100 % einsammeln. Nach dem vierten Abrollprozess sind noch etwa 0,6 % der Ausgangsbelegung auf den Siliciumscheiben nachweisbar. Ähnlich wie beim Mangan ist auch beim Eisen zu beobachten, dass die eingesammelte Kontamination des zweiten bis vierten DSE-Tropfens deutlich geringer liegt als die verbleibende Oberflächenbelegung nach dem vierten Abrollprozess (Abb. 5.2 und 5.3).

5.6

Collecting Efficiency in Abhängigkeit von der Ausgangsbelegung

Für die Bestimmung der Collecting Efficiency in Abbildung 5.4 wird nur die eingesammelte Kontamination nach dem ersten Abrollprozess berücksichtigt. Setzt man die dadurch ermittelte Konzentration an Mangan oder Eisen ins Verhältnis zur Gesamtkonzentration, resultiert daraus die Collecting Efficiency.

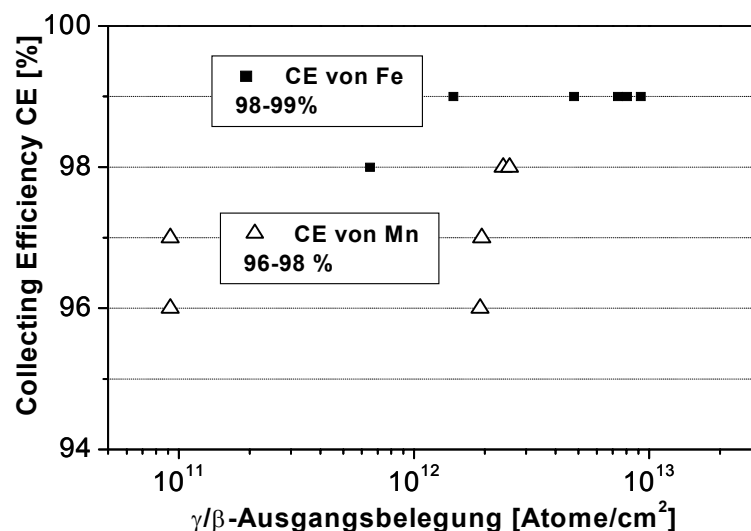


Abb. 5.4: Collecting Efficiency von Mn und Fe in Abhängigkeit von der Ausgangsbelegung.

Die Collecting Efficiency zeigt in dem untersuchten Konzentrationsbereich keine Abhängigkeit von der Ausgangsbelegung. Die Werte bewegen sich für Mangan zwischen 96 und 98 %, während Eisen eine höhere und stabilere Collecting Efficiency von 98 bis 99 % aufweist.

Die hohen Einsammelraten von Eisen und Mangan deuten darauf hin, dass sich keine schwerlöslichen Spezies auf der Siliciumoberfläche bilden oder sich diese durch die Chemie des DSE-Tropfens in eine einsammelbare Form überführen lassen.

5.7

Vergleich der TRR-Werte zwischen γ -Messung und TXRF-Analyse

Wie Tabelle 5.4 verdeutlicht sind alle mit TXRF bestimmten Wiederfindungsraten kleiner als die auf der γ -Messung basierenden Werte. Die beobachteten Differenzen liegen zwischen 0,14 und 0,25. Die Gegenüberstellung der Ausgangsbelegungen in Tabelle 5.4 verdeutlicht die Überbewertung der Kontaminationen durch ‚direkte‘ TXRF. Die Werte liegen durchschnittlich 23 % höher als die auf γ/β -Messungen basierenden Ausgangsbelegungen.

Mn-Probe	Ausgangsbelegung ‚direkte‘ TXRF [E 10 at/cm ²]	Ausgangsbelegung γ/β -Messung [E 10 at/cm ²]	CE γ /TXRF	RR bezogen auf γ -Messung γ /TXRF	TRR bezogen auf γ - Messung γ //TXRF	TRR TXRF bezogen auf ‚direkte‘ TXRF
1	<DL	9,2	0.96/0.96	1.0/0.85	0.96/0.82	/
2	<DL	9,2	0.97/0.97	1.0/0.86	0.97/0.83	/
3	238 ± 53	191	0.96/0.96	1.0/0.83	0.96/0.80	0.64
4	287 ± 37	240	0.98/0.98	1.0/0.75	0.98/0.74	0.63
5	246 ± 63	194	0.97/0.97	1.0/0.81	0.97/0.79	0.64
6	306 ± 47	255	0.98/0.98	1.0/0.81	0.98/0.79	0.67

Tab.5.4: Vergleich der Mn-TRR-Werte zwischen γ -Messung und TXRF-Analyse. CE und RR beziehen sich auf die Manganmengen, die nach dem ersten Scan im DSE-Tropfen detektiert wurden. Die Ausgangsbelegung wurde aus der Summe der Mn-Kontaminationen gebildet, die aus den eingetrockneten VPD-Rückständen und aus der verbleibenden Oberflächenbelegung auf der Silicioberfläche resultiert.

Prinzipiell sind die Ergebnisse des Mangans in Tabelle 5.4 mit denen des Eisens in Tabelle 5.5 vergleichbar. Auch hier zeigt sich eine Überbewertung der Fe-Kontaminationen durch ‚direkte‘ TXRF. Die Werte liegen durchschnittlich 32 % höher als die mittels γ/β -Messungen analysierten Ausgangsbelegungen.

Die in Tabelle 5.5 dargelegten Wiederfindungsraten von TXRF liegen im Vergleich zu den Werten der γ -Messung mit einer Ausnahme deutlich unterhalb 1.

Fe-Probe	Ausgangsbelegung ‚direkte‘ TXRF [E 10 at/cm ²]	Ausgangsbelegung γ/β -Messung [E 10 at/cm ²]	CE γ /TXRF	RR bezogen auf γ -Messung γ /TXRF	TRR bezogen auf γ - Messung γ //TXRF	TRR TXRF bezogen auf ‚direkte‘ TXRF
1	204 ± 53	147	0.99/0.99	1.0/0.78	0.99/0.78	0.56
2	102 ± 45	65	0.98/0.98	1.0/1.0	0.98/0.98	0.63
3	1140 ± 111	921	0.99/0.99	1.0/0.61	0.99/0.60	0.48
4	1040 ± 142	736	0.99/0.99	1.0/0.56	0.99/0.55	0.39
5	976 ± 159	805	0.99/0.99	1.0/0.63	0.99/0.62	0.50
6	710 ± 82	479	0.99/0.99	1.0/0.79	0.99/0.78	0.52

Tab.5.5: Vergleich der Fe-TRR-Werte zwischen γ -Messung und TXRF-Analyse. CE und RR beziehen sich auf die Eisenmenge, die nach dem ersten Scan im DSE-Tropfen detektiert wurde.

Die auf die direkten TXRF-Analysen bezogenen Fe-TRR-Werte zeigen im Vergleich zum Mangan noch niedrigere Resultate. Wie aus Tabelle 5.5 hervorgeht, liegen diese zwischen 0,39 und 0,63. Hierbei zeichnet sich ein konzentrationsabhängiger Trend ab. Die höchsten TRR-Werte erhält man von den Proben, deren Ausgangsbelegung am niedrigsten ist. Die mittels γ -Messung analysierten Absolutmengen im eingetrockneten VPD-Rückstand liegen für die Proben zwischen 5×10^{13} und 7×10^{14} Fe-Atome. Eine Ursache ist die im Vergleich zum Mangan noch höhere Überbewertung der Fe-Belegungen durch die direkte TXRF-Messung. Die durchschnittliche Überbewertung der direkten TXRF-Messung im Vergleich zur γ/β -Analyse liegt beim Fe um 9 % höher als beim Mangan. Wie aus Tabelle 5.4 und 5.5 hervorgeht, fällt dies insbesondere bei den TXRF-TRR-Werten noch stärker ins Gewicht, die sich auf die direkte TXRF-Messung beziehen.

5.8

Probenpräparation durch Aufbringen definierter Mn-Mengen

Bereits in Kapitel 4.3 wurden definierte Mn-Mengen auf die SC1-gereinigten Siliciumscheiben aufgebracht. Durch diese Form der Kontamination sollten die Mn-TRR-Werte unter Umgehung der direkten TXRF-Messung bestimmt werden.

Für diese Versuchsreihe wurden definierte Mengen Mangan auf die SC1 gereinigten Scheiben aufgebracht. Die mit Mangan-54 markierten Lösungen enthielten 50 ppbw bzw. 200 ppbw $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$. Das aufpipettierte Volumen betrug 100 μl bzw. 500 μl , sodass eine Absolutmenge von 5×10^{13} bzw. 1×10^{15} Mn-Atomen auf den Proben resultierte. Die Mn-Lösungen wurden durch Kippbewegungen der Siliciumscheiben verteilt und anschließend mit Hilfe einer Infrarotlampe getrocknet.

Diese Präparationsart führte insbesondere bei hohen Mn-Mengen zu deutlich sichtbaren Rückständen auf der Siliciumoberfläche.

Nach dem Ätzen der Oxidschicht im VPD-Reaktor wurden die Siliciumscheiben mit 200 μl DSE-Lösung abgerollt, anschließend der Tropfen auf inaktive Bruchstücke pipettiert und mit Hilfe einer Infrarotlampe eingetrocknet.

Abbildung 5.5 zeigt den Vergleich der Mn-TRR Werte von γ -, β - und TXRF-Messung. Es wurden die identischen VPD-Rückstände analysiert.

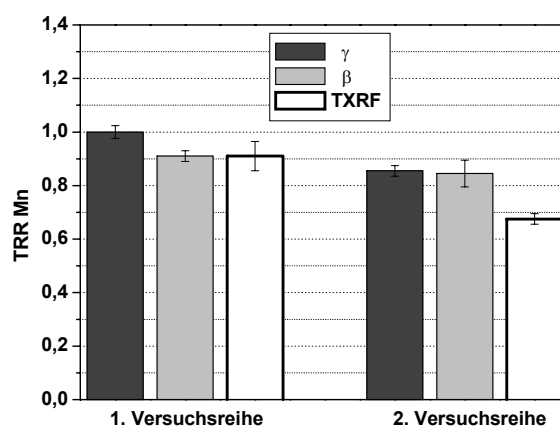


Abb.5.5: γ -, β - und TXRF-Messung, Vergleich der Mn-TRR Werte.

Die Versuchsreihen wurden mit verschiedenen Mn-Mengen durchgeführt (Balken links: 5×10^{13} Atome, Balken rechts: 1×10^{15} Atome).

Die γ -Messungen der ersten Versuchsreihe zeigen für Mangan TRR-Werte von 1, d.h. die Einsammelrate und die Wiederfindungsrate liegen ebenso beide bei 1. Die Mn-TRR Werte liegen für β - und TXRF-Messung bei etwa 0,9.

Dagegen zeigt die zweite Versuchsreihe in Abbildung 5.5 deutlich geringere TRR-Werte für Mangan. γ - und β -Messungen deuten darauf hin, dass etwa nur 85 % der Kontamination eingesammelt wurde.

Der Vergleich der beiden Versuchsreihen legt die Vermutung nahe, dass die Collecting Efficiency und somit der TRR-Wert von Mangan eine konzentrationsabhängige Größe ist. Diese Annahme konnte sich während der weiteren Untersuchungen nicht bestätigen. Exemplarische γ -Messungen der abgerollten Scheiben in Abbildung 5.5 zeigen eine Restbelegung kleiner 1 % von der ursprünglichen Ausgangskonzentration. Dadurch kann eine Collecting Efficiency von nur 85 % als Ursache für die Minderbefunde ausgeschlossen werden. Als Ursache sind Kalibrierungsfehler wahrscheinlicher. Die Ergebnisse können trotzdem in Relation zueinander interpretiert werden. Die Differenz der Mn-TRR-Werte (rechte Balken) zwischen TXRF-Analyse und γ -Messung beträgt etwa 0,18, während die Unterschiede der linken Balken bei 0,10 liegen. Die Ursachen dafür können u. a. auf die TXRF-Kalibrierung mit dem 1 ng Ni-Standard zurückgeführt werden (Kap. 4.7).

5.9 Diskussion

5.9.1 Collecting Efficiency

Generell wird die Collecting Efficiency überwiegend unter dem Aspekt betrachtet, dass für deren Bestimmung eine zuverlässige Analyse der Ausgangsbelegung vor dem VPD-Verfahren unumgänglich ist. Diese Annahme ist einsichtig, wenn man die beschriebene Gleichung 1.2 zur Bestimmung der Collecting Efficiency einsetzt.

$$CE = \frac{Q_r \times 100\%}{Q_d} \quad (\text{Glg.1.2, Seite 5})$$

Die Collecting Efficiency ergibt sich darin aus dem Quotient der Konzentration der VPD-Analyse Q_r und der Ausgangsbelegung vor dem VPD-Verfahren Q_d .

Die Analyse der Ausgangsbelegung erfolgt überwiegend mit Hilfe von ‚direkter‘ TXRF.

Der Vergleich zwischen den verschiedenen Analysemethoden in Kapitel 4 untermauert, dass direkte TXRF-Messungen die Konzentration von Mn und Fe überbewerten. Dies hat zur Folge, dass Gleichung 1.2 von vornherein zu niedrige Werte für die Collecting Efficiency liefert.

Daher ist es sinnvoll, diesen Begriff wirklich nur auf die ‘Einsammeleffizienz’ des Abrollprozesses zu beziehen. Es muss berücksichtigt werden, dass die Definition der Collecting Efficiency nach Gleichung 1.2 für flüchtige Spezies keine Gültigkeit besitzt. Insbesondere die Ätzung der Probe im VPD-Reaktor und der Trocknungsprozess des DSE-Tropfens könnte zur Verflüchtigung des Analyten führen und dadurch eine verfälschte Collecting Efficiency hervorrufen. Gleiches gilt auch für die Definition der Collecting

Efficiency nach Gleichung 5.5. Für Mangan und Eisen ist die Definition nicht problematisch, da unter den gegebenen Versuchsbedingungen keine flüchtigen Spezies entstehen.

Wie in Kapitel 5 dargelegt werden konnte, ist die Kenntnis der Ausgangsbelegung durch direkte TXRF-Messungen vor dem VPD-Verfahren für die Bestimmung der ‚Einsammeleffizienz‘ nicht erforderlich. In dieser Versuchsreihe wurde die Gesamtmenge der Kontamination durch die Messung der VPD-Rückstände und der verbleibenden Oberflächenbelegung auf der Siliciumscheibe bestimmt. Anschließend setzt man die im ersten DSE-Tropfen ermittelte Konzentration an Mangan oder Eisen ins Verhältnis zur Gesamtkonzentration und ermittelt daraus die Collecting Efficiency.

$$CE = [\text{scan 1}] / \text{Gesamtkonzentration} \quad (\text{Glg. 5.5})$$

Andere Vorschläge zur Ermittlung der ‚Einsammelrate‘ basieren darauf, den Quotienten aus den analysierten Kontaminationen des zweiten und ersten Abrollvorganges zu bilden und von 1 zu subtrahieren. Für die Bestimmung der Einsammelrate wird nur die Konzentration im VPD-Rückstand berücksichtigt, die im ersten und zweiten DSE-Tropfen enthalten ist.

$$CE = 1 - [\text{scan 2}] / [\text{scan 1}] \quad (\text{Glg. 5.6})^{[151]}$$

Eine genauere Analyse der Collecting Efficiency liefert sicherlich die folgende Gleichung:

$$CE = 1 - [\text{scan2}] / [\text{scan1}] - [\text{scan3}] / [\text{scan1}] - [\text{scan4}] / [\text{scan1}] \quad (\text{Glg. 5.7})$$

An einem konkreten Zahlenbeispiel soll Gleichung 5.7 verdeutlicht werden.

Die Manganmengen in den eingetrockneten Rückständen aus den vier Abrollvorgängen (scan 1-scan 4) sind in 10^{10} Atomen angegeben.

$$CE = 1 - [1,3] / [688] - [1,2] / [688] - [2,6] / [688] = 0,993$$

Die nach Gleichung 5.7 ermittelte Collecting Efficiency liegt bei 0,993 (99,3 %) (Tab. 5.7).

Der Abrollprozess kann mit einem separaten DSE-Tropfen beliebig oft wiederholt und anschließend dessen eingesammelte Verunreinigung bestimmt werden. In die Berechnung gehen die Konzentrationen der Kontaminationen aus allen VPD-Rückständen mit ein. Es darf nicht außer Acht gelassen werden, dass in Gleichung 5.6 und 5.7 nicht unbedingt die Konzentrationen eingesetzt werden müssen. Da in den Gleichungen der Quotient Anwendung findet, können auch die Netto-Counts aus der Analyse der Mangan- oder Eisenverunreinigungen berücksichtigt werden. Wenn die VPD-Rückstände unter den gleichen Bedingungen gemessen werden, ist die Bestimmung der Collecting Efficiency ohne Kalibrierung der verwendeten Analysemethode durchführbar.

An einem konkreten Zahlenbeispiel sollen die in Gleichung 5.5, 5.6 und 5.7 dargelegten Collecting Efficiencies berechnet werden. Dafür wurden für Mn und Fe folgende Mengen aus scan 1 – scan 4 berücksichtigt:

	Mn [10^{10} Atome]	Fe [10^{10} Atome]
Scan 1	688	11433
Scan 2	1,3	9,5
Scan 3	1,2	6,8
Scan 4	2,6	9,4

Tab. 5.6: Mn- bzw. Fe-Mengen in den eingetrockneten Rückständen von scan 1-scan 4.

Die Mangan-und Eisenmengen entsprechen jeweils der Probennummer 1 aus der Tabelle 5.4 bzw. 5.5.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.7 gegenübergestellt.

	Glg. 5.5	Glg. 5.6	Glg. 5.7
Mn CE	96	99,8	99,3
Fe CE	99	99,9	99,8

Tab. 5.7: Collecting Efficiency von Mn und Fe nach unterschiedlichen Gleichungen berechnet.

Durch die Berücksichtigung der Gesamtkonzentration in Gleichung 5.5 wird die Collecting Efficiency dadurch am genauesten wiedergegeben.

Für die Ermittlung der Collecting Efficiency nach Gleichung 5.6 und 5.7 ist die Kenntnis der Gesamtverunreinigung nicht erforderlich. Die Bestimmung der Einsammelrate nach Gleichung 5.7 ist sehr zeit- und arbeitsaufwendig und zeigt gegenüber Gleichung 5.6 keine wesentlichen Vorteile.

Insgesamt sind die Resultate der Collecting Efficiencies in Tabelle 5.7 vergleichbar.

Gleichung 5.6 und 5.7 zeigen deutlich die Anwendbarkeit für Elemente, die eine hohe Einsammelrate aufweisen. Dies wurde am Beispiel Mn und Fe dargestellt. Ob Gleichung 5.5 und 5.6 auch Gültigkeit für Elemente mit niedrigen Collecting Efficiencies haben, wurde an dieser Stelle nicht untersucht.

Aus Abbildung 5.2 und 5.3 geht hervor, dass sich nach vier Abrollvorgängen mit vier separaten DSE-Tropfen noch 2,8 % des Mangans bzw. 0,6 % des Eisens als Restbelegung auf der Siliciumoberfläche detektieren lassen. Dass es sich bei der gemessenen Kontamination um elementares Mangan und Eisen handelt, ist nach den Gesetzen der Elektrochemie auszuschließen und wurde auch von anderen Autoren nicht beobachtet^[38, 39]. Ein möglicher Erklärungsansatz ist unmittelbar im Zusammenhang mit der Radioaktivität zu sehen.

Durch den radioaktiven Zerfall und die damit verbundene Emission von γ -Quanten erfährt der Mutterkern (Mn-54, Fe-59) einen Rückstoß. Es ist daher nicht auszuschließen, dass sich Mangan und Eisen durch den Rückstoß in die Oberfläche 'einbetten'. Die als Restbelegung auf den Siliciumscheiben detektierte Mangan- und Eisenverunreinigung könnte somit in oberflächennahen Schichten lokalisiert sein. Falls die beiden Elemente in Form von Ionenclustern vorliegen, ist davon auszugehen, dass sich auch 'inaktive' Spezies in die Oberfläche einlagern.

Dass auch ‚eingebettete‘ Kontaminationen teilweise eingesammelt werden können, steht im Einklang mit der Chemie des DSE-Tropfens. Durch den geringen Anteil an H_2O_2 und HF findet ein geringer Abtrag des Bulksiliciums statt, sodass sich Mangan und Eisen im DSE-Tropfen anreichern.

5.9.2 Vergleich zwischen ‚direkter‘ TXRF/ β -Messung am Beispiel Mangan und Eisen

Die in Kapitel 5.4 vorgestellten TXRF- und β -Messungen dokumentieren deutlich die unterschiedlichen Ergebnisse zwischen den beiden Analysemethoden. Aus dem Vergleich der Oberflächenbelegungen geht hervor, dass ‚direkte‘ TXRF höhere Werte liefert als die β -Analyse. Auch wenn die Untersuchungen mit Hilfe weniger Proben durchgeführt wurden, darf nicht außer Acht gelassen werden, dass die Ergebnisse auf der Analyse der identischen Proben basieren.

Weiterhin ist am Beispiel des Mangans zu beobachten, dass die ermittelten Faktoren für die Überbewertung der direkten TXRF-Messung nicht im gleichen Bereich liegen, sondern stark voneinander variieren.

Die Resultate sind in Tabelle 5.8 dargestellt.

‚Direkte‘ TXRF Faktor der Überbewertung für Mangan	Quellenhinweis
1,16	Kap. 4.7.6
1,34	Tab. 5.1
1,44	Tab. 5.2
1,23	Tab. 5.4

Tab. 5.8: Überbewertungsfaktoren für Mn bezogen auf die Vergleichsmessungen der radiochemischen Analyse und die Untersuchungen in Kapitel 4.7.6. Die TXRF-Kalibrierungen der filmartigen Oberflächenbelegungen des Mangans wurden mit dem externen 1 ng Ni-Standard durchgeführt.

Prinzipiell ist daher nicht ausgeschlossen, dass die in Kapitel 4.7.6 manifestierte Winkelverschiebung von 1,3 auf etwa 1,37 mrad auch größere Ausmaße annehmen könnte. Um diese im Raum stehende Annahme zu bekräftigen, wären noch weitere intensive winkelabhängige TXRF-Untersuchungen erforderlich.

Andere Erklärungsansätze für die stark variierenden Überbewertungsfaktoren der direkten TXRF-Messung könnten in den winkelabhängigen Fluoreszenzprofilen der Kontaminationen zu finden sein. Auch wenn der Filmanteil der Metalladsorption überwiegt und konstante Werte zeigt, können keine exakten Aussagen über die Fluoreszenzprofile in dem für die Kalibrierung wichtigen Winkelbereich von 1,3 bis 1,5 mrad getroffen werden. Bereits geringfügige Änderungen in den Steigungen der Fluoreszenzkurven des Mangans können die Auswertung beeinflussen und letztendlich auch das Ergebnis ‚verfälschen‘.

Die Adsorption von Fe auf Silicioberflächen zeigt überwiegend filmartigen Charakter. Die erhaltenen TXRF Ergebnisse basieren - wie auch beim Mangan - auf der externen

Kalibrierung durch den 1 ng Ni-Standard. Das lässt die Vermutung zu, dass die bereits für das Mangan diskutierten Ursachen für die Überbewertung der direkten TXRF-Messung auch auf das Eisen zutreffen. Aus dem Vergleich von TXRF-Messung und β/γ -Analyse in Tabelle 5.5 geht eine Differenz der ermittelten Fe-Belegungen von durchschnittlich 32 % hervor. Unter Berücksichtigung jeder einzelnen Probe in Tabelle 5.5 variieren die Überbewertungsfaktoren von direkter TXRF deutlich zwischen 21 und 57 %.

5.9.3 TRR-Werte von Mangan und Eisen

Wie aus Tabelle 5.4 in Kapitel 5.7 hervorgeht, weisen die mittels TXRF- und γ -Messung ermittelten Wiederfindungsraten des Mangans deutliche Unterschiede auf. Für die γ -Analyse wird eine Wiederfindung von 100 % angenommen. Diese Annahme basiert darauf, dass sowohl die Kalibrierung als auch die Analyse der Proben unter den identischen geometrischen Versuchsbedingungen durchgeführt wurden. Eine geringfügige Absorption der γ -Strahlung durch das Bulksilicium fällt bei der Auswertung nicht ins Gewicht, da diese Effekte gleichermaßen während der Kalibrierung und während der Messung der Proben stattfinden und sich dadurch relativieren. Durch die hohe Energie der γ -Strahlung dringt diese ohne nennenswerte Abschwächung durch den VPD-Rückstand, sodass Rückstandseffekte wie beispielsweise Massenabsorption nicht stattfinden.

Die in Tabelle 5.4 dargelegten Wiederfindungsraten des Mangans liegen zwischen 0,75 und 0,86. Auch in diesem Beispiel sind die Unstimmigkeiten auf die Kalibrierung mit dem 1 ng Nickel-Standard zurückzuführen. Diese Schlußfolgerung steht im Einklang mit den in Kapitel 4.8.3 diskutierten Ergebnissen, die sich auf die Untersuchungen in Kapitel 4.4.2 stützen.

Wie in Tabelle 5.5 zu beobachten ist, weisen die Wiederfindungsraten des Eisens keine konstanten Ergebnisse auf.

Während Probe 1 und 6 in Tabelle 5.5 mit Wiederfindungsraten von 0,78 und 0,79 schon minimal unter den in Kapitel 4.4.3 diskutierten Ergebnissen von etwa 0,8-0,9 liegen, zeigen die Proben 3-5 in Tabelle 5.5 deutliche Minderbefunde. Die niedrigen Wiederfindungsraten von 0,56–0,63 können nicht alleine auf die Kalibrierung mit dem externen 1 ng Ni-Standard zurückgeführt werden. Da bei diesen Proben auch die vergleichsweise höchste Ausgangsbelegung zugrunde lag, könnten in diesem Bereich bereits Nicht-Linearitäten während der TXRF-Messung auftreten^[22]. Durch die Aufkonzentrierung der Kontaminationen liegen die mittels γ -Analyse detektierten Eisenmengen zwischen $5,7 \times 10^{14}$ und 7×10^{14} Atomen.

Die hohe Wiederfindungsrate des Eisens der Probe 2 in Tabelle 5.5 steht im Gegensatz zu den in Kapitel 4.8.3 diskutierten Resultaten. Die Kalibrierung mit dem 1 ng Ni-Standard sollte zu einem Minderfund der Eisenmenge im VPD-Rückstand führen. Nach eigenen Einschätzungen ist in diesem Beispiel eine unbeabsichtigte Kontamination des DSE-Tropfens oder der Siliciumprobe durch Eisen nach dem VPD-Verfahren wahrscheinlicher. Generell war das Handling der Siliciumproben nicht unproblematisch. Insbesondere Eisen erwies sich als allgegenwärtig und führte wiederholt zu einer unbeabsichtigten Kontamination der Proben.

5.9.4 Probenpräparation durch Aufbringen definierter Mn-Mengen

Die in Kapitel 5.8 vorgestellten Untersuchungen zeigen teilweise eine gute Übereinstimmung der TRR- Werte zu den in Abbildung 4.16 ermittelten Ergebnissen.

Die in der ersten Versuchsreihe erhaltenen TRR-Werte der γ -Analyse in Abbildung 5.5 lassen auf eine Collecting Efficiency von nahezu 1 schließen. Die auf TXRF- und β -Analyse basierenden Ergebnisse zeigen in der ersten Versuchsreihe vergleichbare Ergebnisse und liegen mit 0,9 nur geringfügig unterhalb der γ -Messung. Die Ursachen für die Minderbefunde der β -Analyse können folgendermaßen begründet werden. In erster Linie spielt die Ladung der Elektronen für die Wechselwirkung mit Materie eine Rolle. Hier ist beispielsweise die Wechselwirkung mit dem elektrischen Feld der Atomkerne zu erwähnen, die zum Aussenden von Bremsstrahlung führt.

Die emittierten Elektronen können mit Elektronen wechselwirken und eine Ionisation hervorrufen. Bei dieser Art der Wechselwirkung ist die Elektronendichte des VPD-Rückstandes (Absorbers) entscheidend.

Die Ursachen für die Differenzen der TXRF-Analyse zur γ -Messung wurden bereits im vorangegangenen Kapitel 5.9.3 erläutert.

Die in Abbildung 5.5 gezeigten TRR-Werte der zweiten Versuchsreihe basieren auf einer Mn-Absolutmenge von 10^{15} Atomen. Die beobachteten Unterschiede zur ersten Versuchsreihe sind deutlich und lassen auf eine Collecting Efficiency schließen, die nur bei 85 % liegt. Dies steht allerdings im Widerspruch zu den durchgeführten γ -Analysen der abgerollten Siliciumscheiben, die auf eine Restbelegung kleiner 1 % von der Gesamtmenge hindeuten. Auch die in Abbildung 4.16 erhaltenen TRR-Werte sprechen gegen eine Collecting Efficiency von nur 85 %. Die aufpipettierte Mn-Gesamtmenge lag mit $6,6 \times 10^{14}$ Atomen (60 ng) nur unwesentlich niedriger als die in dieser Versuchsreihe verwendete Gesamtmenge von 10^{15} Atomen. Wie aus Abbildung 4.16 hervorgeht, liegen die ermittelten TRR-Werte nahezu bei 1. Eine geringe Collecting Efficiency, die durch Ausfällung einer Mn-Spezies auf der Siliciumoberfläche hervorgerufen werden könnte, gilt daher als unwahrscheinlich. Nach eigenen Einschätzungen sind die Unstimmigkeiten auf Kalibrierungsfehler bei der radiochemischen Analyse zurückzuführen.

Die Differenz der Mn-TRR Werte in Abbildung 5.5 (rechte Balken) zwischen der TXRF- und der γ -Analyse liegen etwa bei 0,18. Diese Unstimmigkeiten sind auf die TXRF-Kalibrierung mit dem 1 ng Ni-Standard zurückzuführen. Ebenso können bei den hohen Manganmengen von 10^{15} Atomen im VPD-Rückstand Absorptionseffekte der Fluoreszenzstrahlung stattfinden und dadurch einen Minderfund des Mangans bewirken.

Wie auch schon in Kapitel 4.4.2 erläutert, spielt die Siliciummatrix im eingetrockneten VPD-Rückstand eventuell eine Rolle. Die noch stärker bei den hohen Manganmengen in Erscheinung tretenden Minderbefunde der TXRF-Wiederfindungsraten könnten auf Streueffekte zurückzuführen sein.

Wenn man die Ergebnisse aus dem nachfolgenden Kapitel 6 berücksichtigt, besteht der wesentliche Teil des Rückstandes aus Silicium. Neben Silicium konnten auch beachtliche Mengen an Fluorid und Sauerstoff nachgewiesen werden (EDX-REM). Es ist daher anzunehmen, dass im sauren DSE-Tropfen auch Hexafluorokieselsäure vorliegt. Es ist bekannt, dass beim Eindampfen verdünnter Hexafluorokieselsäurelösung eine Zersetzung in SiF_4 und HF stattfindet. Diese Reaktion bezieht sich nur auf die ‚reine‘ Chemie der Säure und schließt eine Beeinflussung der Reaktion durch Kationen nicht aus. Es ist daher nicht

auszuschließen, dass Mangankationen mit SiF_6^{2-} -Anionen reagieren und dadurch die Verflüchtigung des Siliciums als SiF_4 verhindern. Dies führt insbesondere bei hohen Manganmengen zu einer vergleichsweise höheren Silicium- und Fluoridmatrix im VPD-Rückstand als bei geringen Manganverunreinigungen von 5×10^{13} Atomen.

Kapitel 6

Silicium-Bestimmung

In dem vorliegenden Kapitel wird die Wechselwirkung von unterschiedlichen DSE-Lösungen (Droplet-Surface-Etching) mit der HF-geätzten Siliciumoberfläche behandelt. Im Vordergrund steht dabei die Quantifizierung des Siliciums, welches sich nach dem Ätzen der SiO₂-Schicht durch HF und anschließendem Abrollen der Siliciumoberfläche im DSE-Tropfen befindet. Hierbei spielen die chemischen Prozesse, die während der Verweilzeit im VPD-Reaktor auf der Siliciumoberfläche stattfinden eine bedeutende Rolle. Wieviel Si verflüchtigt sich während dieses Prozesses als SiF₄ im VPD-Reaktor?

Welche Vorgänge spielen sich während des Abrollens der Siliciumoberfläche mit unterschiedlichen DSE-Tropfen, z.B. H₂O, verdünnter HNO₃ oder verdünnter HF-Lösung ab? Weisen diese DSE-Lösungen hinsichtlich der Collecting Efficiency des Siliciums die gleiche Effektivität auf?

Ein wichtiger Diskussionspunkt sind ferner die Prozesse, die während des Eintrocknens des DSE-Tropfens auf der hydrophoben Siliciumoberfläche stattfinden. Wie hoch ist letztendlich die Si-Matrix im getrockneten Rückstand? Diese Fragestellung ist besonders für die sich anschließende quantitative Analyse von Interesse, da massive Siliciummengen im Rückstand z. B. TXRF-Messungen beeinträchtigen können.

Zur Quantifizierung der Siliciumkonzentration werden bevorzugt die Photometrie und die Graphitrohr-Atom-Absorptions-Spektrometrie (GF-AAS) angewendet. Im weiteren Verlauf wird dann ein Vergleich der verwendeten analytischen Methoden gegeben.

Es wird gezeigt, dass die Photometrie neben Ellipsometrie und XPS zur Oxiddickenbestimmung von SiO₂-Schichten im Nanometerbereich geeignet ist.

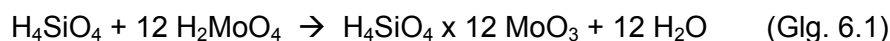
Die sich diesem Kapitel anschließende Zusammenfassung erläutert die erhaltenen Ergebnisse in Bezug auf die Collecting Efficiency der Elemente Eisen und Mangan.

6.1

Photometrische Silicium-Bestimmung

Die photometrische Bestimmung von Silicium in wässrigen Lösungen ist aus der Literatur gut bekannt^[61-62, 64]. Die Reaktion von Silicium mit dem Molybdatoligomer kann in einfacher Weise beschrieben werden.

Gelöste Kieselsäure reagiert mit schwefel-oder salzsaurer Ammoniumheptamolybdatlösung zu gelber β -Silicomolybdänsäure^[63].



Ebenfalls vorliegende Phosphorverbindungen können durch Weinsäure selektiv zerstört werden. Eine anschließende Teilreduktion des Molybdäns mit Bisulfit führt zur Umwandlung in β -Silicomolybdänblau, einem unbekannten charge-transfer Absorber Komplex (CTA)^[63].



Als Reduktionsmittel können neben Bisulfit auch SnCl_2 und andere Verbindungen dienen. Reaktionsfähig ist nur monomere Kieselsäure H_4SiO_4 und der Anteil polymerer Kieselsäuren, der während der Reaktion mit Molybdat in die monomere Form überführt wird. Nur das unpolymersierte tetraedrische SiO_4^{4-} -Ion kann die erforderlichen Mo_3O_{10} -Gruppierungen anlagern.

Unkomplexierte Mo^{VI} -Spezies werden unter den experimentellen Bedingungen nicht reduziert. Oxidationsmittel wie z.B. Wasserstoffperoxid in der Probelösung können zu unzureichender Reduktion und somit zu Mischfarben, d.h. zu Grün- und Blaugrüntönen anstelle des angestrebten Molybdänblau führen. Im Extremfall bleibt eine Verfärbung gänzlich aus.

Die Extinktionskurve der photometrischen Messung von Molybdänblau zeigt ein Maximum bei 820 nm.

6.1.1 Kalibrierung

Die Quantifizierung der Siliciummenge erfolgte über eine Kalibrierkurve. Zur Kalibrierung standen folgende Standardlösungen zur Verfügung: jeweils 1000 ppmw Ammoniumhexafluorosilikat $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ in neutraler Lösung und Siliciumtetrachlorid SiCl_4 in 5 molarer NaOH. 100 ppbw Si-Lösungen der beiden Standards zeigen unter gleichen Reaktionsbedingungen vergleichbare Extinktionen. Für die photometrische Si-Bestimmung wurde ausschließlich Ammoniumhexafluorosilikat als Standardlösung eingesetzt.

Die Kalibrierung und die Messung der Proben erfolgte in quadratischen 10 mm-Küvetten.

Für die Durchführung der photometrischen Messung war ein Probenvolumen von 2100 μL erforderlich. Dadurch wurde gewährleistet, dass der Strahlengang des Photometers die Probenlösung voll erfasst. Das Volumen der Abrolllösung betrug 200 μL . Von den nach dem Abrollvorgang verbleibenden 186-192 μL dieser DSE-Lösung wurden 10-150 μL auf 2100 μL verdünnt und nach Zugabe der Molybdänblaureagenzien photometrisch gemessen. Ob 10 oder beispielsweise 150 μL auf 2100 μL verdünnt wurde, richtete sich nach der Siliciummenge im DSE-Tropfen. Die Verdünnung der Proben wurde so gewählt, dass der Si-Gehalt möglichst im Bereich zwischen 100-200 ppbw lag.

Der optimale pH-Wert der Messung lag bei 1,5-1,8. In diesem Bereich zeigten sich konstante und reproduzierbare Extinktionen.

Die Kalibrierkurven wurden zunächst mit 100, 500, 1000 ppbw Si in H_2O -, in $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{HF}$ - (96/3/1) und in $\text{H}_2\text{O}/\text{HF}$ - (99/1) Matrix aufgenommen.

Die photometrische Si-Bestimmung konnte in 0,07 %iger HNO_3 -Lösung problemlos durchgeführt werden.

Bei den Si-Kalibrierlösungen in der $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{HF}$ -Matrix ist nach Zugabe der Reagenzien keine Blaufärbung zu beobachten, da das Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid eine Verfärbung der Lösung verhindert. Aus diesem Grund wurden weitere Untersuchungen dieser DSE-Lösung nicht durchgeführt.

Da im $\text{H}_2\text{O}/\text{HF}$ -Tropfen eine Konzentration von 0,5 % HF enthalten ist, wurde zunächst der Einfluss dieser HF-Matrix auf die Si-Bestimmung untersucht. Durch den Verdünnungsprozess von maximal 150 μL auf 2100 μL um das 14fache vermindert sich der HF-Anteil von 0,5 % auf 0,036 %.

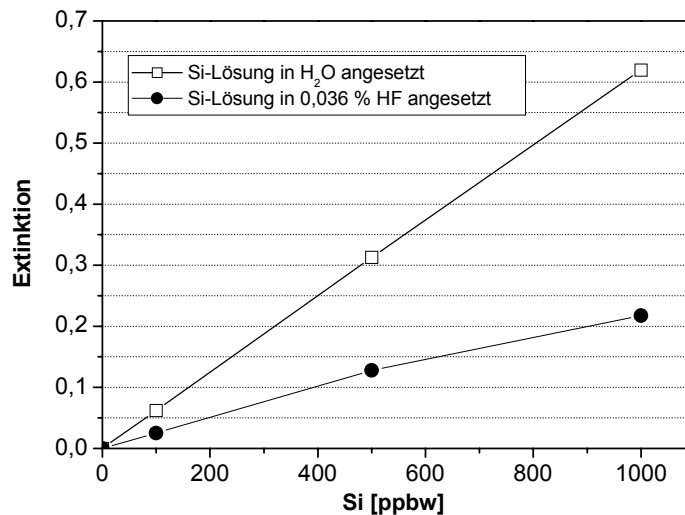


Abb. 6.1: Extinktion von Si-Kalibrierlösungen in H₂O- und H₂O/HF-Matrix. In 2100 µl Probenvolumen einer 500 ppbw Siliciumlösung befinden sich $2,25 \times 10^{16}$ Si-Atome. Dies entspricht einer Menge von 1050 ng.

Die Extinktion wird durch den 0,036 %igen HF-Anteil in den Si-Kalibrierlösungen im Vergleich zur reinen H₂O-Matrix etwa um den Faktor 2,6 verringert.

Si	Si in H ₂ O-Matrix Extinktion	Si in 0,036%iger HF-Matrix Extinktion	Faktor
100 ppbw	0,062/0,063	0,023/0,022	2,78
500 ppbw	0,308/0,314	0,123/0,133	2,43
1000 ppbw	0,629/0,630	0,214/0,221	2,89

Tab. 6.1: Extinktion von Si-Kalibrierlösungen in H₂O- und H₂O/HF-Matrix. Die beiden Werte resultieren aus je zwei voneinander unabhängigen Si-Bestimmungen.

Der Einfluss von unterschiedlichen HF-Konzentrationen auf die Extinktion wurde in 100 ppbw Si-Lösungen untersucht.

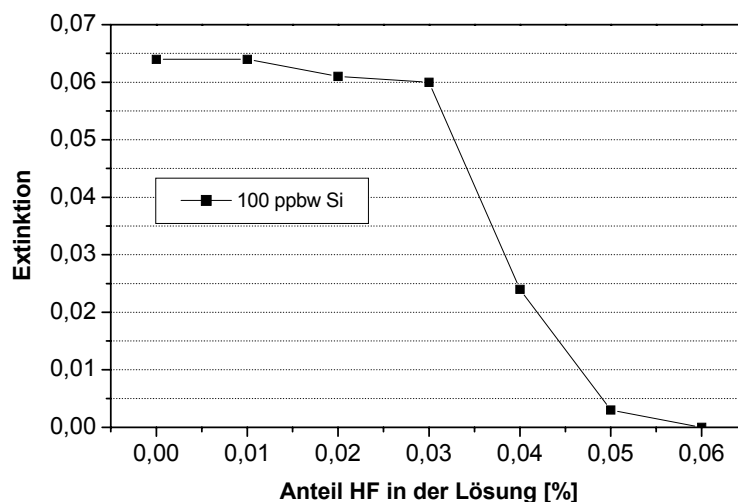


Abb. 6.2: Einfluss von unterschiedlichen HF-Mengen auf die Extinktion einer 100 ppbw Si-Lösung.

Abbildung 6.2 verdeutlicht, dass die Extinktion der Si-Lösungen ab einem HF-Gehalt von 0,03 % drastisch abnimmt. Flusssäure ist bekannt dafür, dass es die Reaktion zum Siliciummolybdänblau beeinträchtigt ^[104]. Die Toleranzgrenze für F⁻ wird vom Hersteller zwischen 50 und 500 ppm in einer 4 ppm Si-Lösung angegeben. Die Angaben beziehen sich auf sichtbare Störungen, die eine optimale Farbzurordnung erschweren ^[104].

Die Zugabe von HF begünstigt die Bildung von Siliciumfluoridverbindungen wie z. B. SiF₆²⁻. Reaktionsfähig ist jedoch nur SiO₄⁴⁻, SiF₆²⁻ ist an der Reaktion zum Si-Molybdänblau nicht beteiligt ^[104].



Der Effekt der Flusssäure kann bis zum gewünschten Grad durch Zugabe von Borsäure im Überschuß eliminiert werden ^[63]. Dies wird in der nachfolgenden Abbildung 6.3 gezeigt. Die Extinktion einer 100 ppbw Si-Lösung kann durch die Zugabe von 50 µl gesättigter Borsäure bis zu einem HF-Anteil von 0,04 % konstant gehalten werden. Aus der Graphik ist noch ersichtlich, dass 10-40 µl Borsäure nicht ausreichen, um die im DSE-Tropfen befindliche Konzentration der Flusssäure im erforderlichen Maß zu binden.

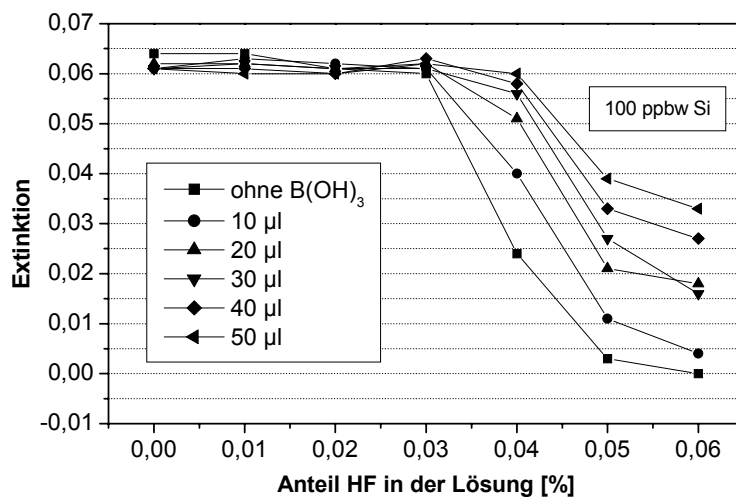


Abb. 6.3: Extinktion einer 100 ppbw Si-Standard-Lösung in Abhängigkeit der HF-Konzentration und Gegenwart unterschiedlicher Volumina einer gesättigten B(OH)₃-Lösung.

Die 200 ppb Si-Lösung zeigt ein ähnliches Verhalten bezüglich der F-Bindungskapazität in Gegenwart von 50 µl Borsäure. Die Extinktion ist bis zu einem HF-Gehalt von 0,04 % konstant (Abb. 6.4).

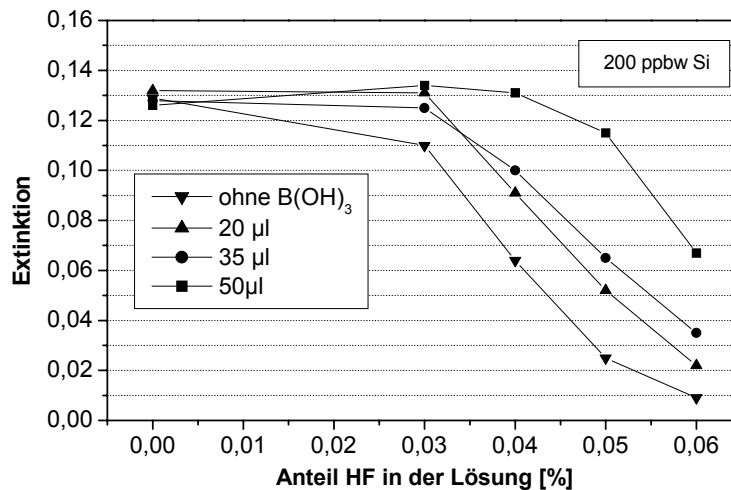


Abb. 6.4: Extinktion einer 200 ppbw Si-Standard-Lösung in Abhängigkeit der HF-Konzentration und Gegenwart unterschiedlicher Volumina einer gesättigten B(OH)₃-Lösung.

Aus den Gleichgewichtskonstanten der Borfluorid- und Siliciumfluoridverbindungen geht hervor, dass Borsäure bevorzugt Fluoridverbindungen bildet. Borsäure bindet nicht nur überschüssiges Fluorid, sondern verdrängt F⁻ auch aus den entsprechenden Siliciumfluoridkomplexen. Die Gleichgewichtskonstanten der Siliciumfluoridverbindungen liegen im Vergleich um 30 Größenordnungen niedriger als die der entsprechenden Borfluoridverbindungen ^[63].



In den vorangegangenen Gleichungen ist β definiert als

$$\beta_n = \frac{[\text{BF}_n(\text{OH})_{4-n}^-][\text{OH}^-]^{n-1}}{[\text{B(OH)}_3][\text{F}^-]^n} \quad (\text{Glg. 6.8})$$

Untersuchungen im Hinblick auf die Zusammensetzung der Lösung in Abhängigkeit des pH-Wertes und der freien F⁻-Konzentrationen zeigten, dass BF₄⁻ bei einem pH-Wert < 2 und einer F⁻-Konzentration von 200 µM die hauptsächlich vorliegende Spezies ist ^[63]. Eine Veränderung der F⁻-Konzentrationen zu kleineren Werten führt zu einer Gleichgewichtsverlagerung zugunsten der BF₄⁻-Spezies. Der Anteil liegt fast bei 100 %.

6.1.2 SiO₂-Schichtdickenbestimmung durch photometrische Si-Messung

Für die Bestimmung dünner SiO₂-Schichtdicken kann neben der Ellipsometrie ^[105-106] und XPS-Messungen auch die photometrische Si-Bestimmung zur Berechnung von Oxiddicken dienen ^[63]. Über einen nasschemischen Prozess wird zunächst die thermisch oder chemisch aufgewachsene Oxidschicht durch verdünnte HF-Lösung geätzt. Dieser Vorgang wird ohne VPD-Reaktor durchgeführt. Der sich anschließende Schritt besteht aus dem Einsammeln des 'gelösten Oxids' durch einen geeigneten DSE-Tropfen und der photometrischen

Messung der Silicium-Konzentration. Die zur Berechnung der Oxiddicke erforderlichen Parameter sind aus der Literatur bekannt. Die Oxiddicke t_{Ox} [Å] kann nach folgender Gleichung berechnet werden ^[63] (s. Anhang I):

$$t_{\text{Ox}} = \frac{0,097 [\text{Si}]_{\text{exp}} V_{\text{ätz}}}{A_{\text{ox}}} \quad (\text{Glg. 6.9})$$

Darin ist $[\text{Si}]_{\text{exp}}$ die durch Photometrie gemessene Si-Konzentration in der Ätzlösung, $V_{\text{ätz}}$ das Volumen des DSE-Tropfens und A_{ox} die Fläche der geätzten Scheibe. Für die Oxidschicht wird eine Dichte von $2,20 \text{ g/cm}^3$ berücksichtigt ^[107,108].

Vergleichende Untersuchungen zwischen Ellipsometrie und Photometrie zeigen für thermische Oxide im Schichtdickenbereich von 2,7 und 3,7 nm gute Übereinstimmungen ^[63]. Die angegebenen SiO_2 Schichtdicken liegen für die Ellipsometrie bei $2,73 \pm 0,02$, bzw. $3,7 \pm 0,04$ nm. Für die identischen Proben berechnen sich die durch photometrische Si-Bestimmung ermittelten Oxiddicken zu $2,74 \pm 0,23$, bzw. $3,66 \pm 0,16$ nm.

Davon unabhängig durchgeführte Untersuchungen deuten allerdings darauf hin, dass ellipsometrische Messungen die Oxiddicken im Vergleich zu XPS überbewerten ^[106]. Ebenso konnte festgestellt werden, dass Ellipsometrie unzuverlässige Oxiddickenbestimmungen durchführt, wenn die Schichtdicken kleiner 5 nm sind ^[105].

Die photometrische Methode zur Bestimmung von SiO_2 -Schichtdicken wurde auch anhand chemischer Oxide im Bereich von 1 nm auf ihre Zuverlässigkeit überprüft. Identische Proben konnten für diesen Vergleich aufgrund der unterschiedlichen Probengröße allerdings nicht realisiert werden. Jedoch konnte auf ausführliche XPS-Schichtdickenmessungen aus anderen Versuchsreihen zurückgegriffen werden ^[109]. Die chemischen Oxide wurden mit Hilfe einer SC1-Reinigung nach den gleichen Präparationsbedingungen erhalten. Deren SiO_2 -Schichtdicken lagen im Bereich von 1 nm mit einer Fehlerbreite von 0,2 nm.

Der Vergleich von SiO_2 -Schichtdicken zwischen beiden Methoden diente zur Evaluierung der Photometrie im Bereich von 1 nm Oxiden.

Für die photometrische Analyse des Siliciums wurde die Oxidschicht durch einen Ätzvorgang und anschließend durch Abrollen (Abscannen) der Oberfläche mit 0,5 %iger HF-Lösung abgetragen. Die experimentelle Vorgehensweise wird im folgenden Abschnitt beschrieben.

Während des Ätzvorganges werden zunächst 200 µl DSE-Lösung (0,5 %ige HF-Lösung) auf die oxidierte und hydrophile Si-Oberfläche aufpipettiert. Nach 10 Sekunden wird die benetzte Oberfläche hydrophob. Weitere 200 µl sind erforderlich, um die restliche Fläche zu ätzen. Um die auf der Fläche feinverteilten Tropfen einzusammeln, werden nochmals 200 µl DSE-Lösung benötigt. Der komplette Ätzvorgang dauert etwa 4,5 Minuten. Von den insgesamt 600 µl DSE-Lösung verdampfen während dieses Prozesses durchschnittlich 80 µl. Anschließend wird durch sequentielles Abrollen mit je 2 Tropfen von 200 µl DSE-Lösung das restliche Silicium eingesammelt. Dieser Vorgang dauert 4,5 Minuten. Weitere Abrollprozesse der Oberfläche zeigen keine signifikanten Siliciummengen im DSE-Tropfen ^[110] und sind daher nicht in den Abbildungen 6.5 und 6.6 berücksichtigt. Es wird deshalb festgelegt, dass während des Ätzprozesses und des anschließenden Abrollvorganges 100 % des Siliciums in der SiO_2 -Schicht eingesammelt werden. Unter dieser Annahme ergibt sich die nach dem Ätzprozess im DSE-Tropfen detektierte Siliciumgesamtmenge von 97 % (Abb. 6.5).

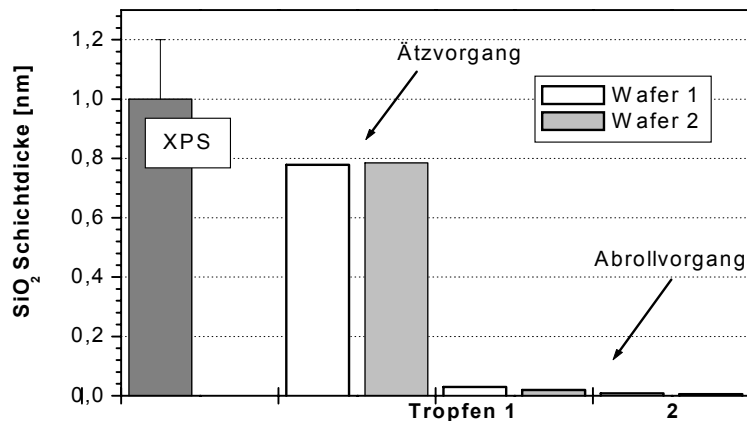


Abb. 6.5: Vergleich der Oxiddicken zwischen XPS/Photometrie. Für die photometrische Analyse wird die Oxidschicht durch einen Ätzvorgang mit insgesamt 600 μl 0,5 % iger HF-Lösung und durch sequentielles Abrollen der Oberfläche mit je 2 Tropfen (je 200 μl) 0,5 % iger HF-Lösung abgetragen.

Die in einem unmittelbar anschließenden Abrollvorgang eingesammelte Si-Menge beträgt 3 % von der Gesamtmenge. Ein weiterer Abrollvorgang beinhaltet noch etwa 0,7 %. Aus der Summe der Si-Konzentrationen, nämlich Ätzprozess und beide Abrollvorgänge wird die SiO₂ Schichtdicke nach Gleichung 6.9 errechnet.

Der Vergleich der SiO₂ Schichtdicken zeigt, dass XPS höhere Werte als die Photometrie findet. Die berechneten Oxiddicken der Photometrie von $0,813 \pm 0,004$ nm liegen gerade noch im Fehlerbalken der XPS-Messung.

Während des Ätzvorganges entsteht die flüchtige Komponente SiF₄. Ursachen für die Abweichung zwischen XPS und Photometrie könnten damit erklärt werden, dass sich geringe Anteile an SiF₄ verflüchtigen und nicht zur Kieselsäure hydrolysieren. 13 % des Gesamtvolumens von 600 μl verdunsten.

Es wurden chemische Oxide mit Hilfe von SC1-Lösungen unterschiedlicher Zusammensetzung aufgewachsen (NH₃/H₂O₂/H₂O 1/4/20). Die SC1-Lösung, die man auch als 'diluted SC1' bezeichnet, wurde mit und ohne Komplexbildner Dequest (8 ppmw) hergestellt. Es handelte sich hierbei um SC1-Oxide, die auch für die weiteren Siliciumuntersuchungen als Ausgangsbasis dienten. Die durch photometrische Messungen erhaltenen Si-Mengen von $2,71 \times 10^{17}$ Atomen wurden als Referenzwert für die weiteren Experimente festgelegt und waren gleichbedeutend für die maximale Si-Menge, die im chemischen Oxid enthalten sein kann.

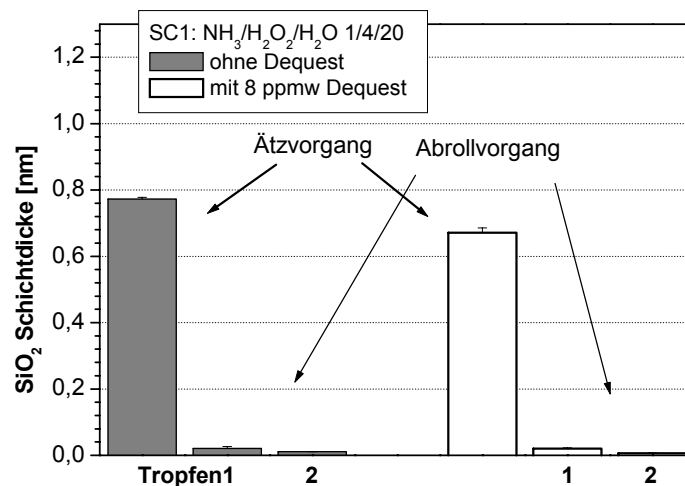


Abb. 6.6: Vergleich von Oxiddicken, die durch SC1 mit 8 ppmw Dequest und ohne hergestellt wurden. Die Oxidschicht wurde durch einen Ätztrog mit insgesamt 600 µl 0,5 %iger HF-Lösung und durch sequentielles Abrollen der Oberfläche mit je 2 Tropfen von 200 µl 0,5 %iger HF-Lösung abgetragen.

Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 6.2 zusammengefasst.

Zusammensetzung der SC1-Lösung NH ₃ /H ₂ O ₂ /H ₂ O	XPS SiO ₂ -Schichtdicke [nm]	Photometrie SiO ₂ -Schichtdicke [nm]	Si-Menge absolut durch Photometrie bestimmt [10 ¹⁷ Atome]
1/2/7	1,00 ± 0,2	0,813 ± 0,004	3,16
1/4/20	/	0,804 ± 0,001	3,13
1/4/20/ Dequest 8 ppmw	/	0,697 ± 0,016	2,71

Tab. 6.2: Vergleich Oxiddicken zwischen XPS und Photometrie. Es sei erwähnt, dass die aus der ermittelten Oxiddicke (Glg. 6.9) berechnete Siliciummenge (s. Anhang K) im chemischen Oxid von $2,55 \times 10^{17}$ Atomen mit der photometrischen Si-Bestimmung von $2,71 \times 10^{17}$ sehr gut übereinstimmt.

Aus Tabelle 6.2 ist ersichtlich, dass SC1-Lösungen unterschiedlicher NH₃/H₂O₂/H₂O Zusammensetzung einen Einfluss auf die Oxiddicke zeigen^[111]. Die mit ‚verdünnter‘ SC1-Lösung aufgewachsenen Oxide sind geringfügig dünner als die auf ‚konzentrierter‘ SC1-Lösung basierenden Werte. Nach Zugabe von 8 ppmw des Komplexbildners Dequest in die SC1-Lösung vermindern sich allerdings die Oxiddicken um 0,1 nm zu 0,7 nm. Der Einfluss von Dequest auf das Oxidwachstum in SC1-Lösungen wurde nicht weiter untersucht.

Die hohe Menge an Dequest in der SC1-Lösung sollte die Kontamination der Siliciumscheiben durch Fremdatome, speziell Al und Fe auf ein Minimum reduzieren.

Die durch Dequest hervorgerufene reduzierte Metallbeladung von Fe und Al könnte das Oxidwachstum weniger stark beschleunigen und dadurch die geringere Oxiddicke von 0,7 nm verursachen.

Dagegen wird durch die Zugabe von Dequest eine verstärkte Kontamination durch Kupfer beobachtet^[111]. In der zitierten Versuchsreihe wurden die Kontaminationsbäder gezielt mit

Cu verunreinigt. Aus der Literatur ist bekannt, dass Kupfer das Oxidwachstum beschleunigt^[36].

Auf SC1-gereinigten Siliciumscheiben konnte Kupfer mittels VPD-TXRF nicht nachgewiesen werden (s. Kap. 7.6.1). Es ist daher unwahrscheinlich, dass eine Beeinflussung der Oxidation durch Kupfer stattgefunden hat.

(Die VPD-TXRF Nachweisgrenze für dieses Element liegt bei ca. $2,5 \times 10^9$ Atome/cm². Diese Angaben beziehen sich auf Siliciumscheiben mit einem Durchmesser von 150 mm. Für die Bestimmung der VPD-TXRF Nachweisgrenze des Kupfers liegt eine Collecting Efficiency von 30 % zugrunde).

6.1.3 Collecting Efficiency von Silicium

Um den Einfluss auf die Collecting Efficiency des Siliciums zu untersuchen, wurden oxidierte Silicium-Wafer nach dem HF-Ätzprozess im VPD-Reaktor mit unterschiedlichen DSE-Lösungen abgerollt. Im Hinblick auf die sich im DSE-Tropfen befindlichen Si-Mengen sollten Rückschlüsse auf die chemischen Abläufe während des Ätzprozesses getroffen werden. Wie in diesem Kapitel gezeigt wird, spielt der Wassergehalt auf der Oberfläche der Siliciumwafer eine wesentliche Rolle bezüglich der chemischen Vorgänge während des Ätzprozesses im VPD-Reaktor. Die vorliegenden Versuchsreihen wurden deshalb an einem Tag durchgeführt, da gerade im Sommer die Luftfeuchtigkeit erheblichen Schwankungen ausgesetzt war und von Tag zu Tag stark variierte.

6.1.3.1 Probenpräparation

Der sich nach der SC1-Reinigung anschließende Ätzschritt im VPD-Reaktor diente zur Entfernung der SiO₂-Schicht. Im VPD-Reaktor waren für diesen Prozess zwei Gefäße mit 39 %iger HF plaziert. Das gelöste Silicium der SiO₂-Schicht wurde nachfolgend mit unterschiedlichen Lösungen eingesammelt, verdünnt und schließlich photometrisch bestimmt. Zum Abrollen der Oberfläche wurden H₂O, 0,5 %ige HF und 1 %ige HNO₃ (0,22 mol/L) verwendet. Das Volumen der Abrolllösung betrug 200 µl. Um zu gewährleisten, dass der Tropfen jeden Punkt auf der Oberfläche abrollt, wurde der Abrollprozess mit dem gleichen Tropfen insgesamt zweimal durchgeführt. Dieser Prozess wurde mehrmals mit einem neuen 200 µl Tropfen wiederholt.

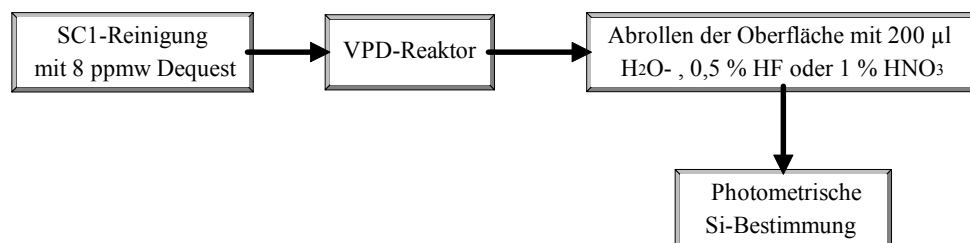


Abb. 6.7: Fließschema der Probenpräparation zur Bestimmung der Collecting Efficiency des Siliciums.

6.1.3.2 H₂O als DSE-Lösung

Um die Zuverlässigkeit und Reproduzierbarkeit des manuellen VPD-Verfahrens bezüglich des Siliciums zu veranschaulichen, wurden zunächst Scheiben unterschiedlicher Größe eingesetzt. Die Abrollzeit für 100 mm Scheiben (Fläche 78,2 cm²) lag bei etwa 120 Sekunden und die der 150 mm Scheiben (Fläche 176 cm²) bei 270 Sekunden. Dadurch wird man der um den Faktor 2,25 größeren Fläche gerecht und die Abrollgeschwindigkeit ist für alle Scheiben konstant. Der Abrollvorgang wurde insgesamt dreimal mit je 200 µl DSE-Lösung durchgeführt. Die zunächst für H₂O als DSE-Lösung erhaltenen absoluten Si-Mengen sind in Abbildung 6.8 dargestellt.

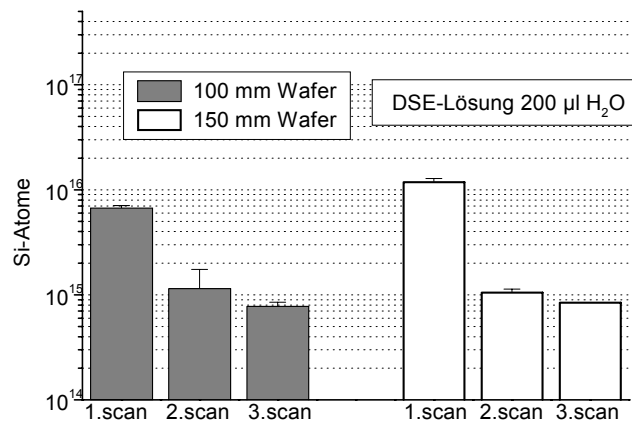


Abb. 6.8: Vergleich der absoluten Einsammelraten für 100 und 150 mm Wafer, DSE-Lösung 3 x 200 µl H₂O.

Zunächst konnte festgestellt werden, dass der Si-Gehalt im H₂O-Tropfen mit steigendem Waferdurchmesser erwartungsgemäß zunimmt. Bildet man die Summe der aus den drei Abrollvorgängen ermittelten Si-Mengen ergibt sich ein Absolutwert von $8,68 \times 10^{15}$ Si-Atomen für die 100 mm Scheiben. Für die 150 mm Scheiben errechnet sich nach gleicher Vorgehensweise der Si-Gehalt zu $1,4 \times 10^{16}$ Atomen.

Durch den zweiten und dritten Abrollprozess werden noch detektierbare Siliciummengen eingesammelt. Diese liegen für die 100 mm Scheiben bei 13 bzw. 9 % von der Gesamtmenge. Für die 150 mm Siliciumwafer werden noch 8 bzw. 6 % Silicium der Absolutmenge gemessen (Tab. 6.3).

	100 mm Scheiben		150 mm Scheiben		
	Si-Menge [10^{15} Atome] [%]		Si-Menge [10^{15} Atome] [%]		Vergleich der Scheibenflächen (Faktor=2,25) 150/100 mm Wafer
1. scan	$6,74 \pm 0,34$	78	$12,03 \pm 0,74$	86	1,78
2. scan	$1,16 \pm 0,59$	13	$1,07 \pm 0,06$	8	
3. scan	$0,79 \pm 0,07$	9	$0,86 \pm 0$	6	
Summe	8,69	100	13,96	100 *(5)	1,61

* Der angegebene prozentuale Wert resultiert aus dem Vergleich zwischen detektierter Si-Menge ($13,96 \times 10^{15}$ Atome) und der maximalen Siliciummenge im chemischen Oxid ($2,71 \times 10^{17}$ Atome).

Tab. 6.3: Siliciummengen im H_2O -Tropfen nach dem Abrollen der Oberfläche. Dass nach dreimaligem Abrollen der Oberfläche mit je 200 μl DSE Lösung 100 % des ‚gelösten‘ Siliciumdioxids eingesammelt werden, ist eine Festlegung. Die maximale Siliciummenge, die im chemischen Oxid von 0,7 nm Dicke (150 mm Wafer) enthalten ist, beträgt $2,71 \times 10^{17}$ Atome (s. Kap. 6.1.2).

6.1.3.3 0,5 % ige HF als DSE-Lösung

Im weiteren Versuch wurden die Einsammelraten mit 0,5 %iger HF bestimmt. Im vorangegangenen Unterkapitel konnte gezeigt werden, dass die geätzte SiO_2 -Schicht durch 0,5 %ige HF sehr effektiv eingesammelt wird.

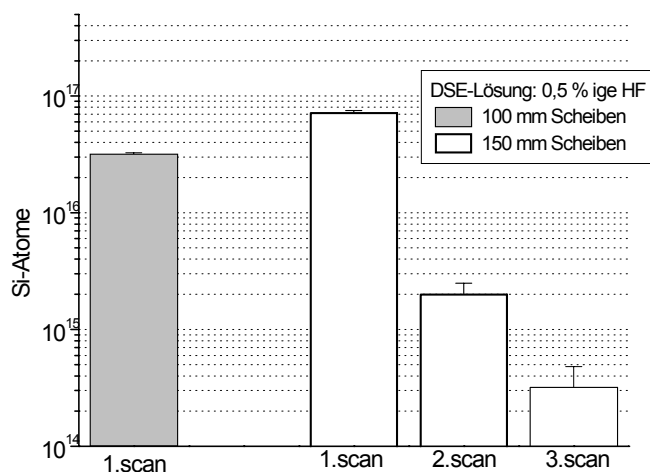


Abb. 6.9: Vergleich der absoluten Einsammelraten für 100 und 150 mm Wafer, DSE-Lösung 200 μl 0,5 %ige HF. Die 100 mm Scheiben wurden nur einmal abgerollt.

Für die 100 mm Scheiben finden sich nach dem ersten Abrollvorgang Siliciumwerte von $3,21 \pm 0,07 \times 10^{16}$ Si-Atomen. Die 150 mm Scheiben ergaben Siliciummengen von $7,28 \pm 0,23 \times 10^{16}$ Si-Atomen. In den DSE-Tropfen nach dem zweiten und dritten Abrollprozess werden noch 3 bzw. 0,4 % Silicium von der Absolutmenge detektiert.

	100 mm Scheiben	150 mm Scheiben		
	Si-Menge [10^{15} Atome]	Si-Menge [10^{15} Atome]	[%]	Vergleich der Scheibenflächen (Faktor=2,25) 150/100 mm Wafer
1. scan	$32,10 \pm 0,66$	$72,80 \pm 2,29$	96,6	2,27
2. scan	/	$2,03 \pm 0,46$	3,0	/
3. scan	/	$0,32 \pm 0,16$	0,4	/
Summe	/	75,15	100 *(28)	/

* Der angegebene prozentuale Wert resultiert aus dem Vergleich zwischen detektierter Si-Menge ($75,15 \times 10^{15}$ Atome) und der maximalen Siliciummenge im chemischen Oxid ($2,71 \times 10^{17}$ Atome).

Tab. 6.4: Siliciummengen im 0,5 %igen HF-Tropfen nach dem Abrollen der Oberfläche. Die maximale Siliciummenge, die im chemischen Oxid von 0,7 nm Dicke (150 mm Wafer) enthalten ist, beträgt $2,71 \times 10^{17}$ Atome (s. Kap. 6.1.2).

6.1.3.4 Vergleich zwischen den DSE-Lösungen H_2O und 0,5 %ige HF

Die wesentlichen Unterschiede der beiden Abrolllösungen H_2O und 0,5 %ige HF sind in der Tabelle 6.5 dargestellt. Darin ist besonders auffällig, dass 0,5 %ige HF durch den ersten Abrollprozess wesentlich mehr Silicium einsammelt als H_2O . Die Siliciummengen liegen um den Faktor 6 höher. Nach dem dritten Abrollen der Oberfläche durch 0,5 %ige HF werden nur noch 0,4 % Silicium der Absolutmenge gemessen. Man kann also davon ausgehen, dass das Silicium der 'gelösten' SiO_2 -Schicht nach dem dritten Abrollprozess durch 0,5 %ige HF-Lösung vollständig einsammelt wurde. Im Vergleich dazu zeigt H_2O eine geringere Effektivität bezüglich der Einsammelrate des Siliciums. Auch nach dem dritten Abrollprozess werden noch 6 % der Absolutmenge des Siliciums gemessen. Es ist anzunehmen, dass sich ein wesentlicher Teil des Siliciums noch auf der Oberfläche befindet und durch H_2O nicht effektiv eingesammelt werden kann.

	150 mm Scheiben			
	Si-Menge mit H_2O eingesammelt [10^{15} Atome] [%]		Si-Menge mit 0,5 % iger HF eingesammelt [10^{15} Atome] [%]	
1. scan	$12,03 \pm 0,74$	86	$72,80 \pm 2,29$	96,6
2. scan	$1,07 \pm 0,06$	8	$2,03 \pm 0,46$	3
3. scan	$0,86 \pm 0$	6	$0,32 \pm 0,16$	0,4
Summe	13,96	100 *(5)	75,15	100 *(28)

* Der angegebene prozentuale Wert resultiert aus dem Vergleich zwischen detektierter Si-Menge und der maximalen Siliciummenge im chemischen Oxid ($2,71 \times 10^{17}$ Atome).

Tab. 6.5: Vergleich der beiden Abrolllösungen H_2O /0,5 %ige HF bezüglich der Collecting Efficiency des Siliciums. Die maximale Siliciummenge, die im chemischen Oxid von 0,7 nm Dicke (150 mm Wafer) enthalten ist, beträgt $2,71 \times 10^{17}$ Atome (s. Kap. 6.1.2).

Bislang konnte noch keine Aussage darüber gemacht werden, ob sich Si gegebenenfalls durch den Abrollprozess mit H_2O verflüchtigt. Eine Verflüchtigung während des Abrollprozesses könnte die Diskrepanzen in Tabelle 6.5 zwischen H_2O und 0,5 %iger HF als Abrolllösung teilweise erklären. Um darüber eine Aussage treffen zu können, wurden die nachfolgenden Versuche durchgeführt.

Die Siliciumscheiben wurden zunächst 20 Minuten im VPD-Reaktor geätzt. Darauf wurden die identischen Scheiben erst mit H_2O und anschließend mit 0,5 %iger HF abgerollt. In einem anderen Experiment wurde das Silicium auf der Oberfläche sofort mit 0,5 %iger HF eingesammelt. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Abbildung 6.10 dargestellt.

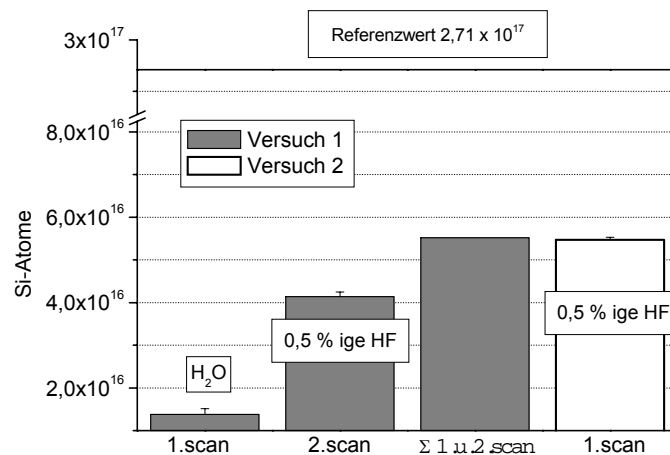


Abb. 6.10: Vergleich der Si-Mengen aus zwei Versuchsreihen.

Versuch 1: zuerst mit H_2O und anschließend nochmals mit 0,5 %iger HF abgerollt.

Versuch 2: direkt mit 0,5 %iger HF abgerollt.

Die ermittelte Si-Menge aus Versuch 1 setzt sich aus der Summe der beiden Abrollvorgänge zusammen. Versuch 1 und 2 stimmen mit $5,52 \times 10^{16}$ Si-Atomen, bzw. $5,47 \times 10^{16}$ Si-Atomen sehr gut überein. Die Si-Mengen entsprechen ca. 20 % von $2,71 \times 10^{17}$ Si-Atomen.

Aus der gezeigten Abbildung geht deutlich hervor, dass sich nach dem ersten Abrollprozess durch H_2O der wesentliche Teil des Siliciums noch auf der Oberfläche befindet. Erst durch 0,5 %ige HF kann der restliche Anteil eingesammelt werden.

Bezüglich der Collecting Efficiency CE des Siliciums kann daraus abgelesen werden, dass H_2O als Abrolllösung keineswegs die Effektivität der 0,5 %igen HF-Lösung erreicht.

In der oben gezeigten Abbildung ist eine deutliche Diskrepanz zwischen dem Referenzwert von $2,71 \times 10^{17}$ Si-Atomen und den Messergebnissen aus Versuch 1 und 2 zu beobachten. Wie bereits erwähnt, entspricht der Referenzwert der Si-Menge, welche in einer SiO_2 -Schichtdicke von 0,7 nm enthalten ist (s. Kap. 6.1.2). Die Differenz zeigt, wieviel Si sich als gasförmige Komponente SiF_4 während der Verweilzeit im VPD-Reaktor verflüchtigt.

Ein Diskussionspunkt wurde bisher noch nicht erwähnt. Um das Silicium erfolgreich einsammeln zu können, muss sich das Oxid im VPD-Reaktor durch HF-Dampf vollständig lösen. Dies ist im Falle von H_2O als Abrolllösung eine grundsätzliche Voraussetzung, da nach dem Ätzzvorgang verbleibende SiO- und SiOH- Gruppen auf der Siliciumoberfläche den Einsammelvorgang beeinträchtigen würden. Eine nicht vollständig durch HF-Dampf H-terminierte Oberfläche könnte auch durch Wasser nicht weiter geätzt werden. H_2O zeigt eher den

gegenteiligen Effekt und ist in der Lage, die „passivierte“ Silicioberfläche zu oxidieren ^[48]. Hierbei spielt die Konzentration von gelöstem Sauerstoff eine wichtige Rolle ^[112].

„Passiviert“ heißt in diesem Zusammenhang, dass die Oberfläche durch Wasserstoff terminiert und gegenüber natürlicher Oxidation relativ gut geschützt ist ^[46, 113, 114]. Eine noch teilweise oxidierte Oberfläche könnte unter den gegebenen Umständen die niedrigen Einsammelraten des Wassers erklären. Experimentelle Befunde von unabhängigen XPS-Analysen deuten hingegen darauf hin, dass sich nach dem Ätzen von 3,5 nm Siliciumoxiden durch HF aus der Gasphase kein Restoxid mehr nachweisen lässt ^[115].

Nutzt man dagegen 0,5 %ige HF-Lösung zum Einsammeln des ‘gelösten’ Siliciums ist es nicht unbedingt erforderlich, dass sich das Oxid vollständig gelöst hat. Wie im vorangegangenen Kapitel gezeigt werden konnte, ätzt 0,5 %ige HF die SiO₂-Schicht in wenigen Sekunden und hinterlässt eine hydrophobe Oberfläche. Die Oberfläche ist nach dem Ätzen durch verdünnte HF-Lösung H-terminiert ^[43] und zeigt teilweise auch Si-F-Gruppen ^[45]. Die Bedeckung der Silicioberfläche durch Si-H- und Si-F-Gruppierungen führt letztendlich zu einem problemlosen Einsammelvorgang. Der Tropfen „schwebt“ regelrecht über die Oberfläche und lässt sich beliebig durch Kippbewegungen der Siliciumscheibe in jede Position führen.

Diese Oberfläche kann in einem sehr langsamen Schritt durch H₂O oxidiert werden ^[36, 48]. Eine Hydrophilierung der Oberfläche durch H₂O würde sofort durch den HF-Anteil in der Lösung erneut geätzt und dadurch passiviert werden. Unter den gegebenen Umständen ist es jedoch nicht zu erwarten, dass die Oberfläche durch den DSE-Tropfen oxidiert wird. Dagegen spricht die kurze Verweilzeit des Tropfens an der gleichen Stelle auf der Oberfläche.

Nach dem Ätzprozess und dem anschließenden Abrollen der hydrophoben Oberfläche durch H₂O traten teilweise Probleme auf. Eine gerade Tropfenführung über die Silicioberfläche war nur schwer durchzuführen. Auch mit zunehmender Dauer des Abrollprozesses änderte sich diese Eigenart nicht. Die Oberfläche hinterließ den Eindruck, als ob sie teilweise hydrophil wäre. Dies wurde auch schon während anderer Experimente beobachtet ^[117].

Das Abrollen der Oberfläche mit 0,5 %iger HF zeigte anfangs ähnliche Eigenschaften. Erst nach dem zweiten Abscannen der Oberfläche mit dem identischen HF-Tropfen konnte dieser problemlos geführt werden. Im Hinblick auf die geführte Diskussion legen diese Beobachtungen den Schluss nahe, dass sich nach dem Ätzprozess im VPD-Reaktor noch ein Oxid auf der Oberfläche befindet.

Andere Anwender des VPD-Verfahrens weisen jedoch darauf hin ^[118], dass bereits eine Verweilzeit von 8 Minuten im VPD-Reaktor ausreicht, um chemische Oxide von 1 nm Oxiddicke unter den vorliegenden Bedingungen vollständig in eine lösliche Form zu überführen. Für das automatische VPD-Verfahren WSPS (Wafer Surface Preparation System) ^[119] wird eine Zeit von 3 Minuten im VPD-Reaktor für chemische Oxide veranschlagt. 15 Minuten werden benötigt, um thermische Oxide einer SiO₂-Schichtdicke von 400 nm zu lösen ^[119].

6.1.3.5 Vergleich zwischen den DSE-Lösungen H₂O, 0,5 %ige HF und 1 %ige HNO₃

Im folgenden Experiment wurde 1 %ige HNO₃ in Bezug auf die Collecting Efficiency des Siliciums untersucht. Der direkte Vergleich zu den beiden anderen DSE-Lösungen H₂O und 0,5 %ige HF-Lösung konnte zur Aufklärung der Frage beitragen, ob sich auf der Oberfläche nach dem Ätzprozess noch eine Oxidschicht befindet. In Abbildung 6.11 sind die Ergebnisse dargestellt.

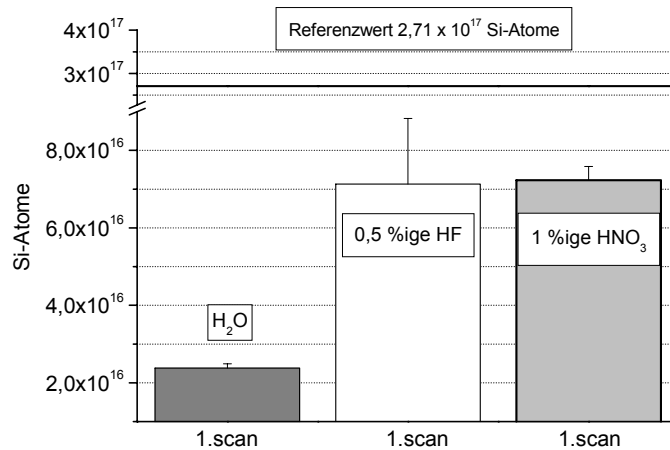


Abb. 6.11: Vergleich unterschiedlicher DSE-Lösungen bezüglich der nach dem ersten Abrollvorgang ermittelten Siliciummenge. Die relative Luftfeuchtigkeit lag bei 65 %.

Die Ergebnisse in der Graphik zeigen, dass zwischen den eingesammelten Siliciummengen der 0,5 %igen HF und 1 %iger HNO₃ unter den gegebenen Versuchsbedingungen kein Unterschied existiert. Beide DSE-Lösungen zeigen die gleiche Effektivität bezüglich der Einsammelrate des Siliciums. Um das Silicium vollständig durch 1%ige HNO₃ einsammeln zu können, ist es jedoch erforderlich, wie auch das Beispiel Wasser als Abrolllösung gezeigt hat, dass sich die SiO₂-Schicht durch HF-Dampf löst. Eine teilweise noch oxidierte Oberfläche würde unter diesen Umständen zu einem Minderbefund der Siliciumwerte im Vergleich zu 0,5 %iger HF führen.

Eventuell bilden sich Kieselsäure und Silicate auf der Oberfläche, die durch 0,5 %ige HF und 1 %ige HNO₃ gelöst und dadurch eingesammelt werden können. H₂O ist im Gegensatz dazu nicht in der Lage. Ursache dafür könnte der nur schwach saure pH-Wert des Wassers von 5,5 sein. Die pH-Werte der 0,5 %igen HF und der 1 %igen HNO₃ liegen mit 1,5 und 0,8 deutlich niedriger.

6.1.4 Wasserfilm auf der SC1-behandelten Silicioberfläche

Bei den nachfolgenden Experimenten stand die Bestimmung der Wassermenge auf einer SC1-behandelten Silicioberfläche im Blickfeld des Interesses. Im Verlauf der Untersuchungen hatte sich angedeutet, dass der Wasserfilm auf der oxidierten Oberfläche hinsichtlich der Reaktionen, die während des Ätzprozesses im VPD-Reaktor stattfinden, eine wichtige Rolle spielt.

Eine SC1-behandelte 150 mm Scheibe wurde über einen Zeitraum von zwei Monaten gewogen. Diese Versuche wurden unter der Annahme durchgeführt, dass auf der Vorder- und Rückseite der Silicioberfläche gleiche Mengen H_2O auf der Oberfläche adsorbiert werden. Das Gewicht der Scheibe schwankt in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchtigkeit. Mit steigender Luftfeuchtigkeit nimmt auch der Adsorptionsgrad des Wasser zu. Dies wird durch die Gewichtszunahme der Silicioberfläche in der nachfolgenden Abbildung 6.12 verdeutlicht.

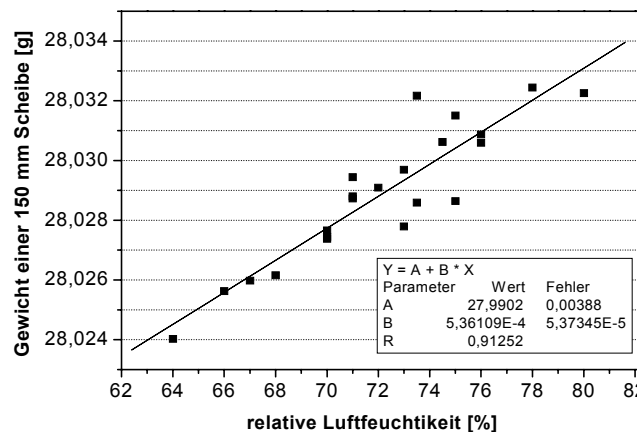


Abb. 6.12: Gewicht einer 150 mm Silicioberfläche in Abhängigkeit der relativen Luftfeuchtigkeit.

Aus den gewonnenen Daten konnten jedoch keine quantitativen Aussagen im Hinblick auf die tatsächliche Wassermenge auf der SC1-Oberfläche gefolgert werden. Deshalb wurde eine Wasserbestimmung nach Karl Fischer durchgeführt (Anhang H) ^[120].

Für die Wasserbestimmung nach Karl Fischer waren Bruchstücke der Größe 4 cm^2 erforderlich. Diese wurden zunächst geschnitten und anschließend SC1 gereinigt. Nach dem Wasser-dip erfolgte die Trocknung im N_2 -Strom. Die Bruchstücke wurden in Petrischalen gelagert.

Die Desorption des Wassers erfolgte durch Erhitzen der Proben auf 150°C . Gleichzeitig wurde das desorbierte Wasser im N_2 -Strom in die Reaktionskammer geführt. Die Extraktionszeit dauerte 15 Minuten.

Während des Aufheizens der Probe wird sowohl das Wasser der Vorder- und Rückseite, als auch der Bruchkanten desorbiert. Die Berechnung der Wassermenge erfolgt unter der Annahme, dass auf jeder Fläche die gleiche Anzahl Wasser adsorbiert wird.

Unter Berücksichtigung der Bruchkanten, deren Fläche etwa 8 % der Gesamtfläche betragen, errechnet sich der durchschnittliche Wassergehalt eines Waferbruchstücks von 8 cm^2 zu $0,151 \pm 0,04 \text{ mg}$, d.h. die Wassermenge pro cm^2 beträgt $0,0189 \text{ mg}$.

Kalkuliert man die Dichte des Wassers mit 1 g/cm^3 , entsprechen $1 \text{ }\mu\text{m}$ H_2O -Schichtdicke auf einer 1 cm^2 SiO_2 -Oberfläche der Menge von $0,1 \text{ mg}$ Wasser. Aus den experimentellen Daten der Karl Fischer Bestimmung errechnet sich der Wasserfilm auf der SiO_2 -Oberfläche zu 189 nm . Die Wasserbestimmung nach Karl Fischer wurde bei einer Luftfeuchtigkeit von 40% durchgeführt.

Aus der Steigung der im Vorfeld ermittelten Regressionsgeraden geht hervor, dass sich bei einer Änderung der relativen Luftfeuchtigkeit um 1% der H_2O Gehalt um $0,536 \text{ mg}$ auf der Vorder- und Rückseite ändert. Steigt die Luftfeuchtigkeit von 40 auf beispielsweise 70% , wächst die H_2O -Schichtdicke dementsprechend auf 646 nm an.

Die Wassermenge, die sich auf einer durch 5% ige HF geätzten Siliciumoberfläche bei 40% relativer Luftfeuchtigkeit anlagert, ist im Vergleich zur hydrophilen Oberfläche wesentlich geringer. Die Karl-Fischer Bestimmung ergab einen Mittelwert von $0,003 \text{ mg/cm}^2$. Das entspricht einer H_2O -Schichtdicke von 30 nm . In der Tabelle 6.6 sind die H_2O -Schichtdicken auf nasschemischen Oxiden in Abhängigkeit der relativen Luftfeuchtigkeit dargestellt.

Relative Luftfeuchtigkeit [%]	H_2O -Schichtdicke [nm]	H_2O -Moleküle in der H_2O -Schicht [$10^{17}/\text{cm}^2$]
40	189*	6,31
43	234	7,84
60	494	16,53
70	646	21,59
85	874	29,26

* 189 nm basiert auf den Ergebnissen der Karl Fischer Titration. Die restlichen H_2O -Schichtdicken wurden mit Hilfe der Regressionsgeraden und der Karl Fischer Titration kalkuliert.

Tab. 6.6: H_2O -Schichtdicken auf SC1-Oxiden in Abhängigkeit der relativen Luftfeuchtigkeit dargestellt.

Anhand der Regressionsdaten in Abbildung 6.12 lässt sich der Wassergehalt auf der Siliciumoberfläche auch ohne Berücksichtigung der Karl Fischer Titration berechnen. Bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 40% ergibt sich eine Wassermenge von $0,0609 \text{ mg/cm}^2$ entsprechend einer H_2O -Schichtdicke von 609 nm . Dieser Wert liegt etwa um den Faktor 3 höher als die Resultate, die mit Hilfe der Karl Fischer Titration ermittelt wurden (Tab. 6.6).

6.1.4.1 Welche Rolle spielt die Luftfeuchtigkeit ?

Wie in dem vorliegenden Kapitel gezeigt wird, spielt der Wassergehalt auf der Oberfläche der Siliciumwafer eine wesentliche Rolle bezüglich der chemischen Vorgänge während des Ätzprozesses im VPD-Reaktor.

Es wurden VPD-Experimente bei unterschiedlicher Luftfeuchtigkeit durchgeführt, in denen Wasser und $0,5 \%$ ige HF als Abrolllösung dienten.

Die hohe Luftfeuchtigkeit im VPD-Reaktor von etwa 85% wurde künstlich durch ein mit warmem Wasser gefülltes Gefäß erzeugt. Diese Vorgehensweise führte im VPD-Reaktor zu einer Temperaturerhöhung von 27°C auf 31°C . 85% relative Luftfeuchtigkeit sind extreme

Bedingungen, die den Einfluss besonders deutlich machen sollten. Die Luftfeuchtigkeit wurde hierbei mit einem im VPD-Reaktor platzierten Hygrometer kontrolliert.

In den vorangegangenen Kapiteln konnte gezeigt werden, dass 0,5 %ige HF 97 % des Siliciums auf der Oberfläche nach dem ersten Abrollprozess einsammelt. Betrachtet man zunächst die absoluten Siliciummengen in Abbildung 6.13, die durch Einsammeln von der Oberfläche mit 0,5 %iger HF ermittelt wurden (schwarze Messpunkte, Quadrate), zeigt sich, dass der Siliciumgehalt mit zunehmender Luftfeuchtigkeit abnimmt. Diese Siliciummenge stammt fast ausschließlich aus der SiO_2 -Schicht. Der ersichtliche Minderbefund zum Referenzwert von $2,71 \times 10^{17}$ Si-Atomen in der SiO_2 -Schicht (Kap. 6.1.2) ist mit größter Wahrscheinlichkeit auf die Verflüchtigung von SiF_4 zurückzuführen. Wie im nachfolgenden Kapitel gezeigt werden konnte, ist das durch den Ätzprozess im VPD-Reaktor gemessene Bulk-Silicium im Vergleich zur Siliciummenge aus der SiO_2 -Schicht vernachlässigbar gering.

Der Kurvenverlauf der mit H_2O ermittelten absoluten Siliciummenge zeigt vereinzelt starke Schwankungen (Abb. 6.13, graue Messpunkte, Kreise). Es kann jedoch beobachtet werden, dass der eingesammelte Siliciumgehalt mit steigender Luftfeuchtigkeit zunimmt und sich dem der 0,5 %igen HF annähert.

Für 1 %ige HNO_3 als Abrolllösung lagen vergleichsweise weniger Daten zur Verfügung (dunkelgraue Messpunkte, Dreiecke). Bei geringer Luftfeuchtigkeit von 43 % zeigen sich erhebliche Unterschiede zur 0,5 %igen HF-Lösung. Eine gute Übereinstimmung zwischen den Siliciumwerten ergibt sich bei 65 % Luftfeuchtigkeit. Vergleichsweise dazu liegt die durch H_2O ermittelte Siliciummenge deutlich niedriger.

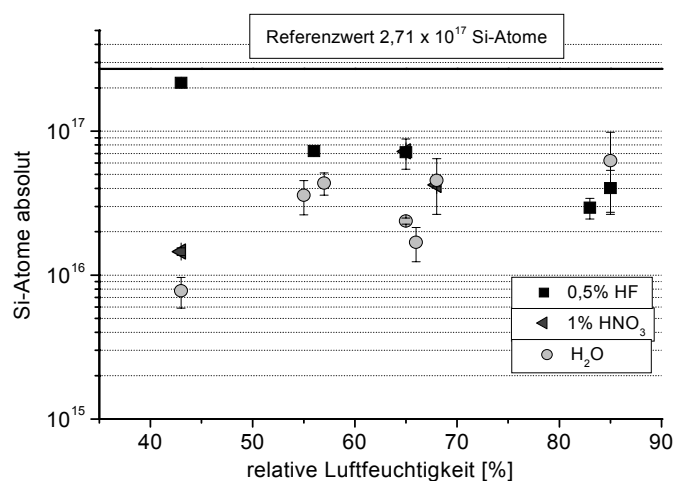


Abb. 6.13: Absolute Siliciummenge in Abhängigkeit der relativen Luftfeuchtigkeit nach dem 1. Abrollvorgang, schwarze Quadrate: 0,5 %ige HF, graue Kreise: H_2O , dunkelgraue Dreiecke: 1 %ige HNO_3 als Abrolllösung verwendet. Der angegebene Referenzwert von $2,71 \times 10^{17}$ Si-Atomen entspricht der Siliciummenge in den 0,7 nm Oxiden.

Was für chemische Vorgänge spielen sich nun auf der Siliciumoberfläche im VPD-Reaktor in Abhängigkeit von der Luftfeuchtigkeit ab?

Die experimentellen Beobachtungen lassen den Schluss zu, dass sich während des Ätzprozesses amorphe Kieselsäure auf der Siliciumoberfläche niederschlägt.

Eine charakteristische Eigenschaft der Mono-Kieselsäure ist die starke Tendenz zur Kondensationsreaktion unter Bildung von amorpher Kieselsäure. Die Kondensationsgeschwindigkeit von $\text{Si}(\text{OH})_4$ steigt mit zunehmender Konzentration der Kieselsäure und

Temperatur in der Lösung und ist stark pH abhängig. Die Wasserlöslichkeit von $\text{Si}(\text{OH})_4$ wird mit etwa 100-200 ppm angegeben ^[121, 122].

Wenn man die Siliciummenge in der SiO_2 -Schicht von 0,7 nm entsprechend $12,7 \mu\text{g Si}/176 \text{ cm}^2$ in der Wassermenge auf der Siliciumoberfläche bei 43 bzw. 85 % relativer Luftfeuchtigkeit auflösen würde, resultierte daraus ein Siliciumgehalt von 3807 bzw. 823 ppmw. Diese Werte entsprechen sicherlich nicht den tatsächlichen Konzentrationen auf der Siliciumoberfläche, da sich nach dem Anfluten von HF im Wasserfilm SiF_4 bildet und teilweise entweicht. Es handelt sich somit um Fließgleichgewichte. Die hohen Siliciummengen von $12,7 \mu\text{g}/176 \text{ cm}^2$ ($2,71 \cdot 10^{17}$ Si-Atome, s. Kap. 6.1.2, Tab. 6.2) deuten aber darauf hin, dass das Löslichkeitsprodukt von Kieselsäure durchaus überschritten werden kann. Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Wassermengen auf der gesamten Siliciumoberfläche bei 43 %iger und 85 %iger Luftfeuchtigkeit wäre das Löslichkeitsprodukt von 100 ppm ab einer Siliciummenge von 0,33 μg bzw. 1,54 μg erreicht. Kommt es zu einer Ausfällung der Kieselsäure, bilden sich Polykieselsäuremoleküle, die aus mindestens 100 SiO_2 -Einheiten aufgebaut sind. Der Durchmesser dieser Kieselsäureeinheiten beträgt mindestens 2 nm ^[122].

6.1.5 Wird das Bulk-Silicium geätzt?

Nachfolgende Fragen mussten in diesem Zusammenhang noch grundsätzlich diskutiert werden: Inwiefern wird durch die Verweilzeit im VPD-Reaktor nach Auflösen der SiO_2 -Schicht das Bulk-Silicium geätzt? Stammt das photometrisch analysierte Silicium wirklich ausschließlich aus der gelösten SiO_2 -Schicht? Könnte unter extremen Versuchsbedingungen wie zum Beispiel hohe Luftfeuchtigkeit verstärkt das Bulk-Silicium geätzt werden?

6.1.5.1 Probenpräparation

Ob neben der SiO_2 -Schicht auch das Bulk-Silicium im VPD-Reaktor geätzt wird, sollte in der nächsten Versuchsreihe bestimmt werden. Dazu wurden Siliciumscheiben mit einem Durchmesser von 150 mm zunächst SC1 behandelt. Anschließend erfolgte ein 1 minütiger HF-Dip in 5 %iger HF-Lösung. Dieser Schritt diente zur Entfernung des chemischen Oxids.

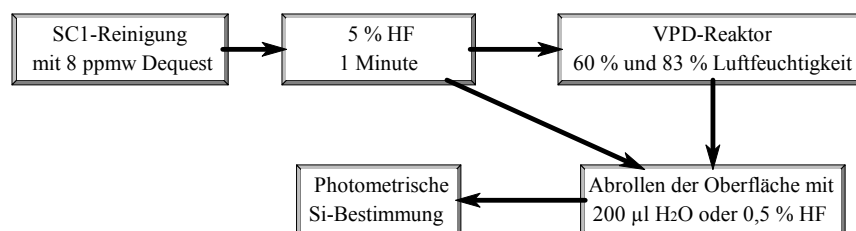


Abb. 6.14: Fließdiagramm der Probenpräparation zur Ätzung des Bulk-Siliciums.

Die Scheiben, die direkt nach dem HF-Dip abgerollt wurden, zeigen geringfügige Mengen an Silicium auf der Oberfläche. Es ist nicht auszuschließen, dass sich durch den HF-Dip gelöstes Silicium in Form von Kieselsäure auf der Oberfläche niederschlägt und durch den Abrollvorgang im Tropfen wiederfinden lässt.

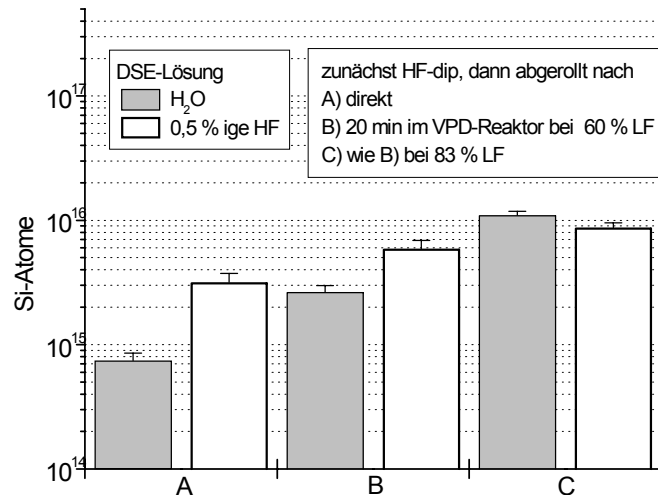


Abb. 6.15: Siliciummenge nach Entfernen des chemisches Oxids durch HF-Dip.

A) direkt nach HF-Dip abgerollt

B) nach HF-Dip 20 min VPD-Reaktor bei 60 % Luftfeuchtigkeit LF, anschl. abgerollt

C) nach HF-Dip 20 min VPD-Reaktor bei 83 % Luftfeuchtigkeit LF, anschl. abgerollt.

Wie in den ersten beiden Balken in Abbildung 6.15 zu erkennen ist, lassen sich die Partikel bzw. die Kieselsäure durch 0,5 %ige HF im Vergleich zu H₂O wirkungsvoller einsammeln. Grund dafür ist die bessere Löslichkeit der Kieselsäure in HF-Lösungen. Durch den Abrollprozess mit 0,5 %iger HF-Lösung reagiert Kieselsäure zu Hexafluorosilikat und liegt dadurch in einsammelbarer Form vor.

Etwa gleiche Effektivität bezüglich der beiden Abrolllösungen erreicht man bei einer Luftfeuchtigkeit von 83 %. Aus der Literatur ist bekannt, dass nur verdünnte HF-Lösungen das Bulk-Silicium ätzen^[127]. Ursache dafür ist, dass die hydrophobe Oberfläche zunächst durch Wasser bzw. durch den im Wasser gelösten Sauerstoff oxidiert wird und in einem zweiten Schritt wieder eine Ätzung des Oxids durch HF in der Lösung erfolgt. Durch die höhere Luftfeuchtigkeit im VPD-Reaktor nimmt der Wassergehalt auf der Siliciumoberfläche zu. Vorausgesetzt, dass sich der Partialdruck von HF durch die höhere Luftfeuchtigkeit reduziert, führt dies zu einer stärker verdünnten HF-Lösung auf der Oberfläche.

Zusätzlich muß berücksichtigt werden, dass die Temperatur um vier Grad C variierte. Diese lag bei 28°C bzw. 32°C im VPD-Reaktor. Dadurch kann auch eine Temperaturerhöhung der Siliciumscheiben nicht ausgeschlossen werden. Der Einfluss der Temperatur auf den Ätzprozess wird im Abschnitt 6.3 behandelt.

6.2 AFM-Studien

AFM-Studien sollten Einblicke in die topographische Beschaffenheit der Oberfläche gewähren. Zunächst wurden Referenzproben gemessen. Anschließend wurden die identischen Scheiben bei 43 und 85 %iger Luftfeuchtigkeit 20 Minuten im VPD-Reaktor geätzt und dann erneut mit Rasterkraftmikroskopie untersucht. Alle AFM-Analysen wurden im Kontaktmodus durchgeführt.

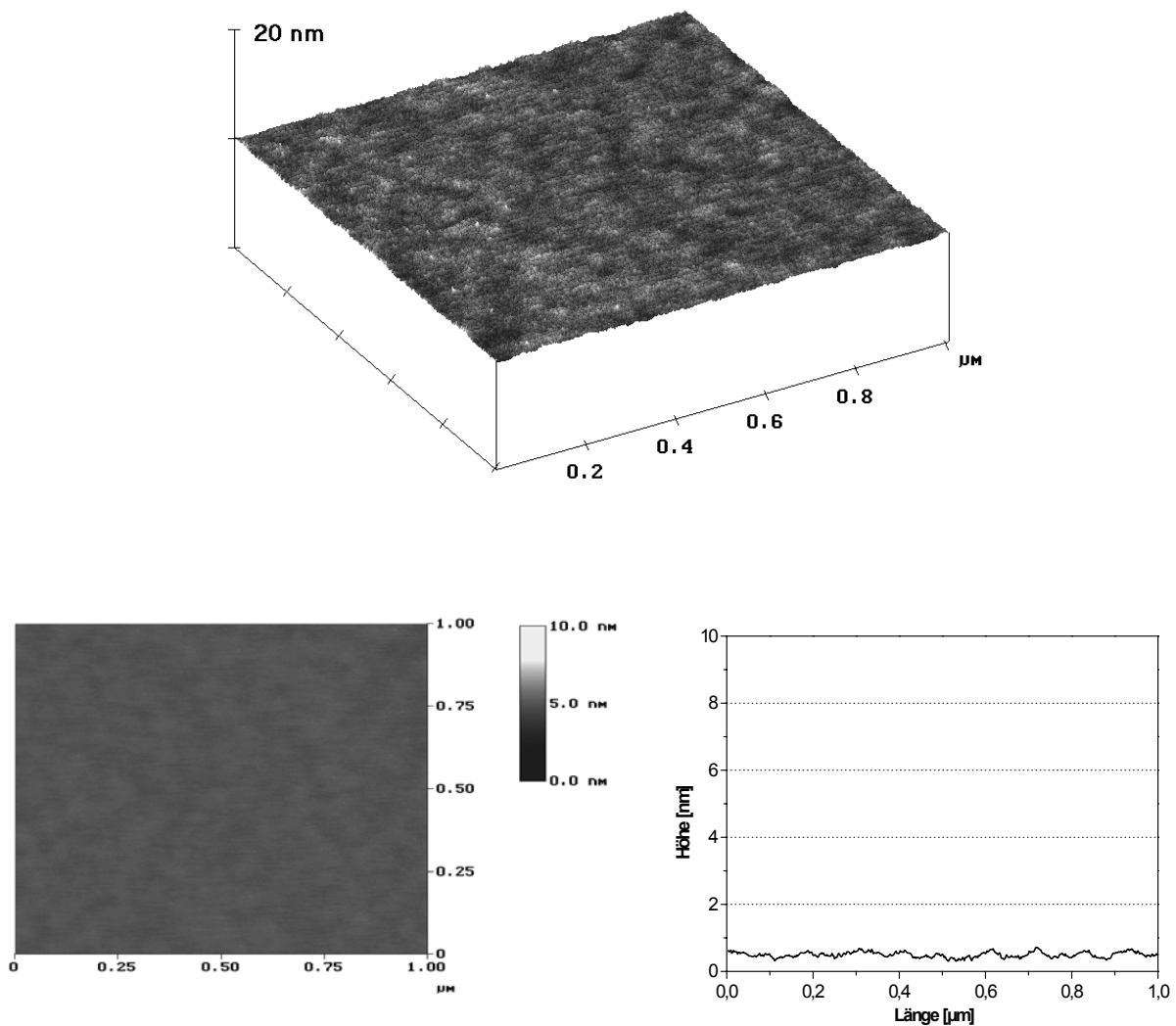


Abb. 6.16: Dreidimensionale AFM-Aufnahme einer SC1 gereinigten Silicium-Probe (oben), Aufsicht (unten links), Höhenprofil (unten rechts).

Die RMS-Rauigkeit der Referenzprobe beträgt 0,101 nm.

Durch die 20 minütige Verweilzeit im VPD-Reaktor bei 43 % relativer Luftfeuchtigkeit ändert sich die Oberflächentopographie im Vergleich zur Referenzprobe evident.

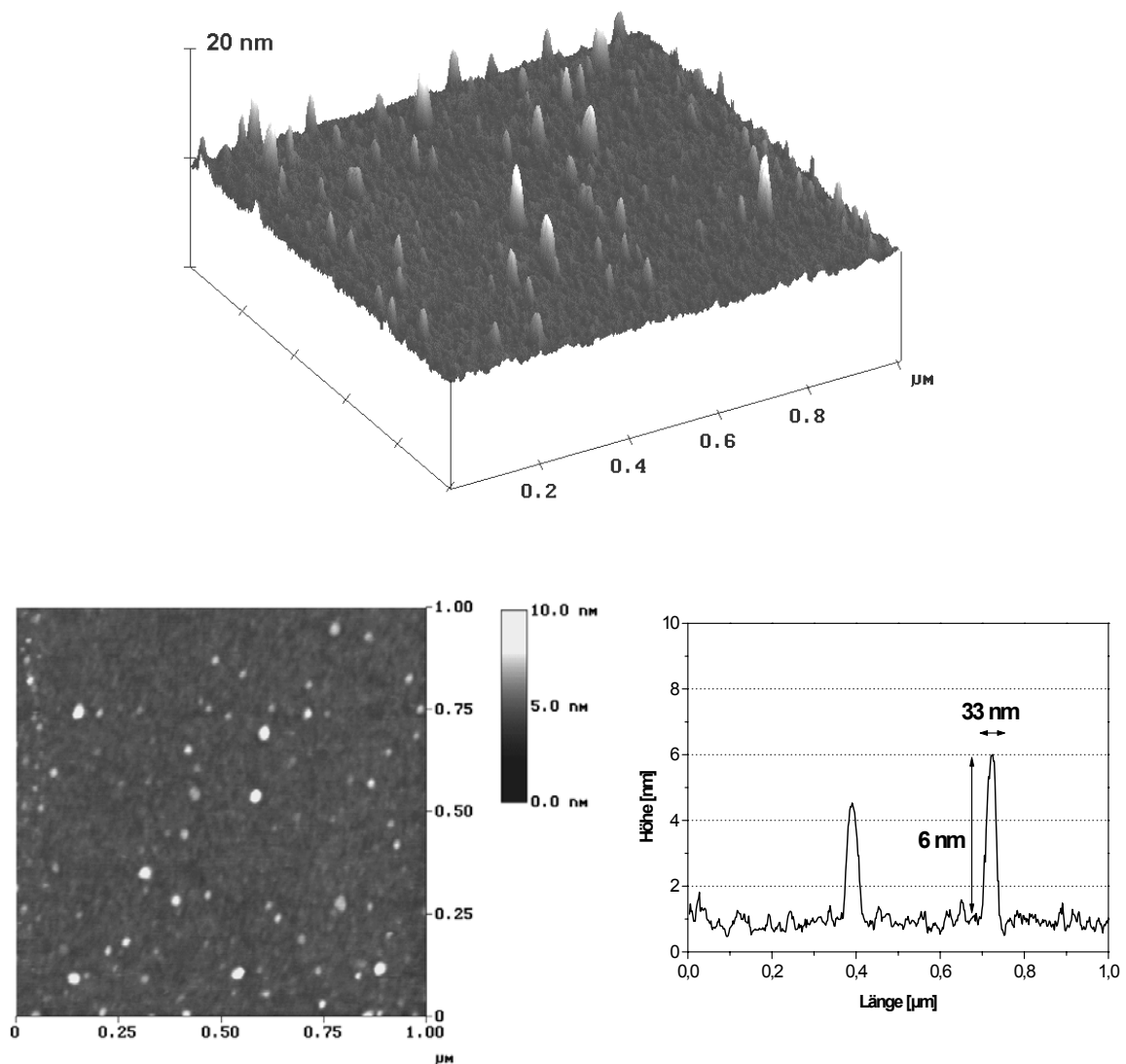


Abb. 6.17: Dreidimensionale AFM-Aufnahme einer SC1 gereinigten Silicium-Probe, die anschließend 20 Minuten im VPD-Reaktor bei 43 % relativer Luftfeuchtigkeit durch HF geätzt wurde (oben), Aufsicht (unten links), Höhenprofil (unten rechts).

Es ist deutlich zu erkennen, dass sich Partikel auf der Siliciooberfläche abgeschieden haben. Die RMS-Rauhigkeit der Probe liegt bei 0,415 nm. Der Durchmesser der Partikel variiert zwischen ca. 4 bis 33 nm. Die Höhe der Partikel schwankt zwischen ca. 2,4 und 6,6 nm. Die RMS-Rauhigkeit zeigt zwischen den Partikeln - im Vergleich zur Referenz - einen deutlich erhöhten Wert von 0,21 nm. Die Anzahl der Partikel liegt etwa bei 100/μm². Es werden ca. 10 % der Fläche von der dargestellten Abbildung durch die Siliciumpartikel bedeckt.

Anhand der Anzahl und der Größe der Partikel in Abbildung 6.17 sollte zunächst die Gesamtsiliciummenge berechnet werden, die sich pro Flächenheit μm² in den Partikeln befindet. Der daraus ermittelte Wert wurde auf die Gesamtfläche einer 150 mm Siliciumscheibe extrapoliert und mit der photometrisch detektierten Siliciummenge in Abbildung 6.13 verglichen, die aus dem Abrollprozess mit 0,5 %iger HF-Lösung bei 43 %iger Luftfeuchtigkeit hervorging. Der Vergleich zeigt, dass die mittels Anzahl und Größe der Partikel berechnete Siliciummenge (s. Anhang O) mit $6,11 \times 10^{15}$ Atomen etwa um den

Faktor 35 (entsprechen ca. 3 %) niedriger liegt als die auf der photometrischen Si-Bestimmung basierenden Werte von $2,17 \times 10^{17}$ Si-Atomen.

Die beobachteten Unstimmigkeiten liegen in der AFM-Methode begründet. Hier muss deutlich hervorgehoben werden, dass die mit AFM abgebildete Fläche nur etwa den 10^{10} ten Teil der gesamten Probenoberfläche wiedergibt und diese nicht repräsentativ für die Siliciumprobe sein muss.

Auf der anderen Seite finden die Kondensationsprozesse der Kieselsäuren in ungeordneter Folge statt, sodass sich uneinheitlich verzweigte amorphe Polykieselsäuren bilden. Aus diesem Grund kann die für die Berechnung der Siliciummenge notwendige Stöchiometrie der Verbindungen nur abgeschätzt werden. Es wurde dabei angenommen, dass ketten-, band- und schichtförmige Kieselsäuren zu gleichen Teilen in den Partikeln vorliegen. Daraus ergab sich die durchschnittliche Stöchiometrie der Polykieselsäuren zu $H_{1,4}SiO_{2,7}$. Da auch über die Dichte der Polykieselsäuren keine konkreten Angaben vorlagen, wurde für die Berechnung der Siliciummenge die Dichte des amorphen SiO_2 von $2,2 \text{ g/cm}^3$ verwendet (s. Anhang O).

Die AFM-Aufnahmen untermauern die Annahme, dass während der Verweilzeit im VPD-Reaktor Kieselsäuren auf der Siliciumoberfläche ausfallen. Die im Vorfeld angesprochenen Schwierigkeiten, die während des Abrollvorgangs mit H_2O bzw. 1 %iger HNO_3 aufgetreten sind, deuten ebenfalls darauf hin. Die Kieselsäure weist hydrophile Eigenschaften auf. Es kommt dadurch zu unerwünschten Wechselwirkungen mit den ebenfalls hydrophilen Abrolllösungen H_2O und 1 %ige HNO_3 . Dies beeinträchtigt den Abrollprozess und eine gerade Tropfenführung über die Siliciumoberfläche wird erschwert. Nur die 0,5 %ige HF ist in der Lage, Kieselsäure während des Abrollprozesses zu lösen und in eine einsammelbare Form zu überführen. Während des Abrollens mit 0,5 %iger HF nimmt auch gleichzeitig der hydrophobe Charakter der Siliciumoberfläche zu.

Das Interesse des nächsten Versuchs lag vordergründig darin, ob bereits ausgefallene Partikel durch HF gelöst werden. Unter diesem Aspekt wurde die bereits mittels AFM untersuchte Probe erneut im VPD-Reaktor durch HF geätzt. Die Luftfeuchtigkeit im VPD-Reaktor betrug bei dieser Probe 85 %.

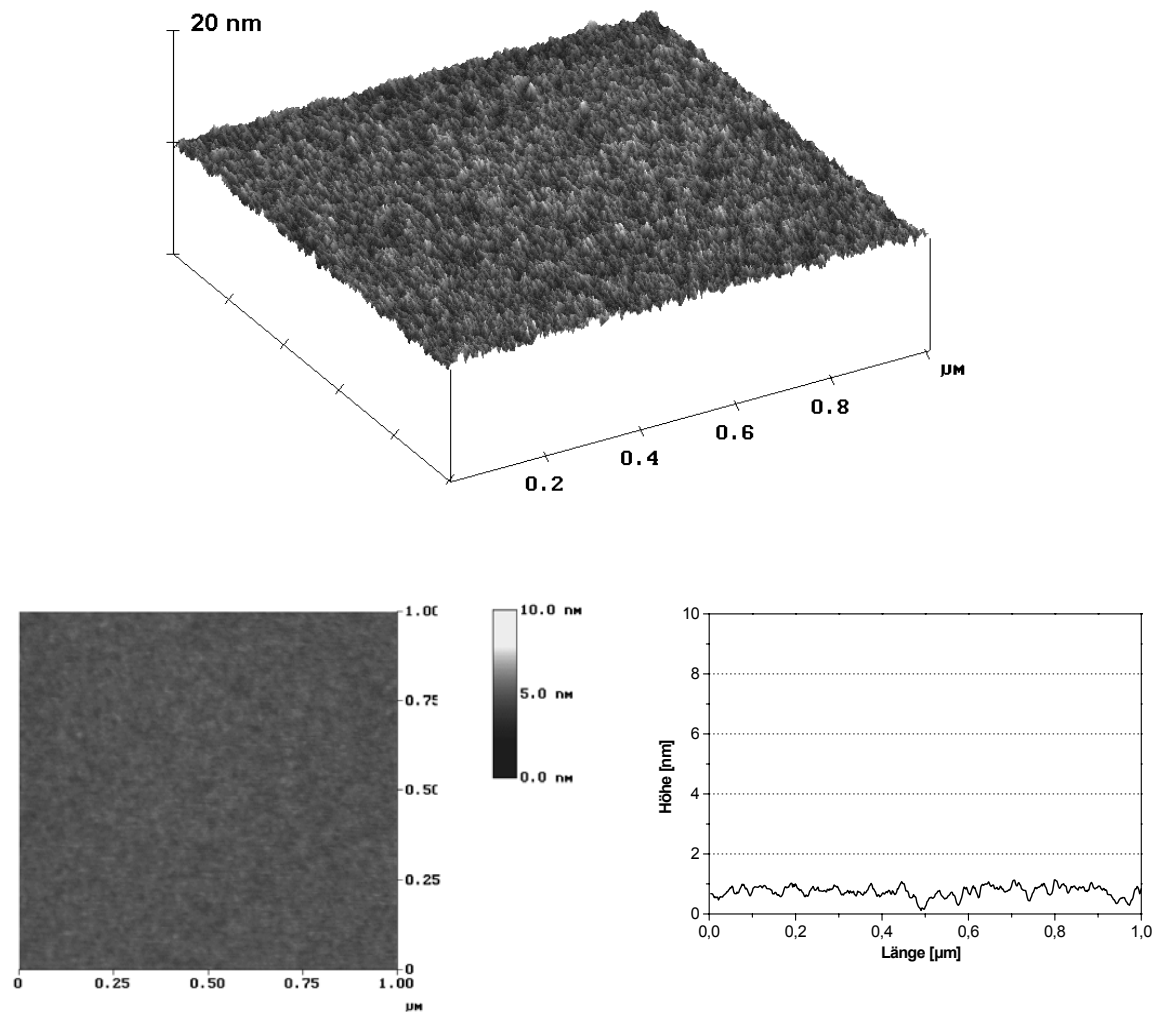


Abb. 6.18: Dreidimensionale AFM-Aufnahme einer Siliciumprobe, die nach einer SC1 Reinigung zunächst 20 Minuten bei 43 %, und anschließend nochmal 20 Minuten bei 85 % relativer Luftfeuchtigkeit im VPD-Reaktor geätzt wurde (oben), Aufsicht (unten links), Höhenprofil (unten rechts).

Es ist leicht zu erkennen, dass nach dem erneuten 20 minütigen Ätzprozess keine Partikel mehr zu beobachten sind. Offensichtlich haben sich die Partikel durch den erneuten Ätzvorgang im VPD-Reaktor durch HF zum überwiegenden Teil aufgelöst. Die RMS-Rauigkeit der Probe von 0,204 nm deutet darauf hin, dass kein weiterer Ätzangriff des Bulksiliciums erfolgt ist, sondern sich nur die Partikel aufgelöst haben.

Die im nächsten Versuch untersuchte Probe wurde zunächst SC1 gereinigt und anschließend 20 Minuten im VPD-Reaktor bei 85 % relativer Luftfeuchtigkeit geätzt.

Dieser Versuch sollte den direkten Vergleich zu der Probe ermöglichen, die bei 43 %iger Luftfeuchtigkeit 20 Minuten im VPD-Reaktor geätzt wurde.

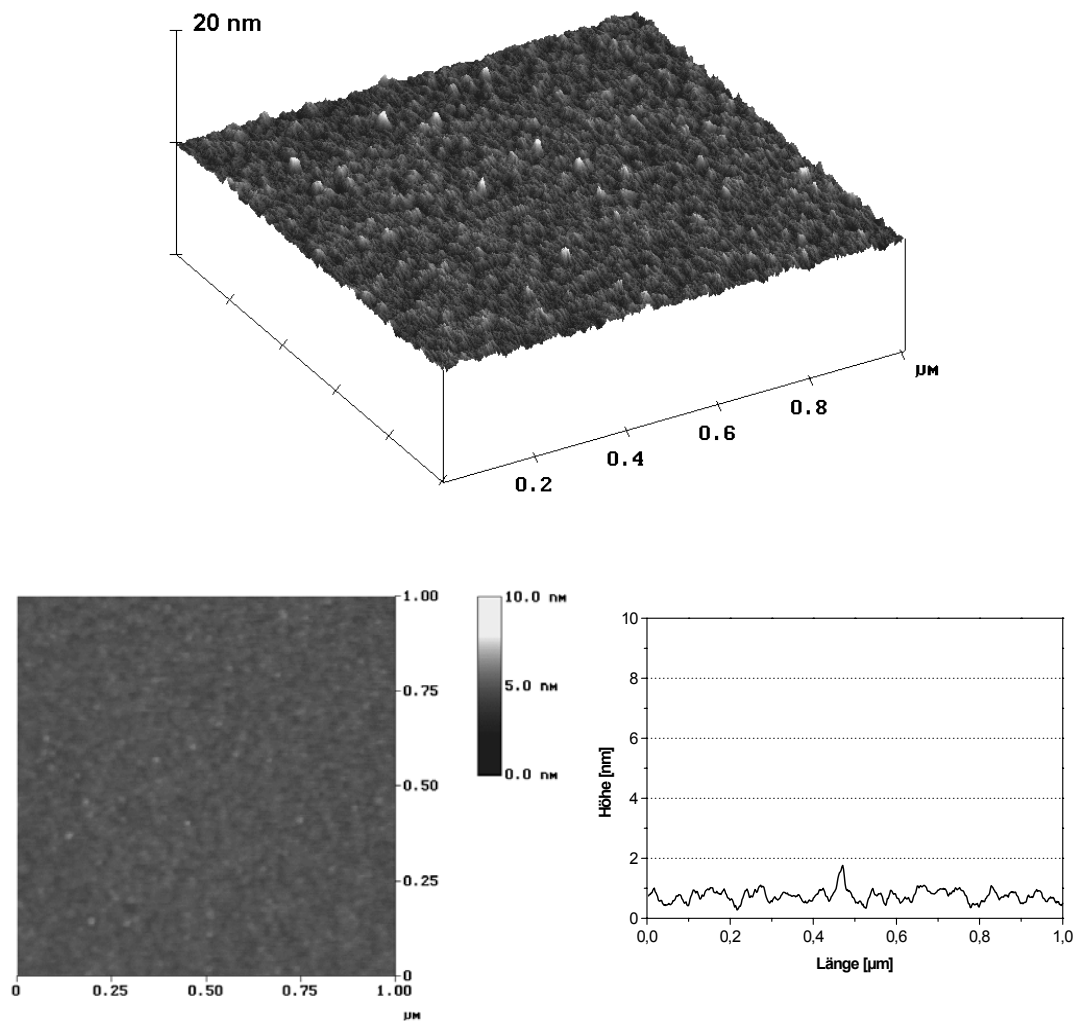


Abb. 6.19: Dreidimensionale AFM-Aufnahme einer Siliciumprobe, die zunächst SC1 gereinigt und anschließend 20 Minuten bei 85 %iger Luftfeuchtigkeit im VPD-Reaktor durch HF geätzt wurde (oben), Aufsicht (unten links), Höhenprofil (unten rechts).

Im Vergleich zur AFM-Probe, die 20 Minuten im VPD-Reaktor bei 43 %iger Luftfeuchtigkeit geätzt wurde, zeigen sich drastische Unterschiede. Sowohl die Partikeldichte als auch der Durchmesser und die Höhe der Partikel verringern sich deutlich. Auf der Oberfläche sind nur wenige kleine Partikel zu beobachten. Die beobachteten Unterschiede könnten damit begründet werden, dass bei hoher Luftfeuchtigkeit vergleichsweise größere Mengen an H_2O auf der Oberfläche als bei 43 %iger Luftfeuchtigkeit vorliegen, d.h. im dickeren Wasserfilm ist die absolute Menge der in Lösung vorliegenden Kieselsäuren und Silicaten größer. Die RMS-Rauhigkeit dieser Probe liegt bei 0,191 nm.

6.3

Einfluss der Temperatur und der relativen Luftfeuchtigkeit auf die Ätzgeschwindigkeit

Die Abhängigkeit der Ätzgeschwindigkeit von der Temperatur der $\text{H}_2\text{O}/\text{HF}$ -Ätzlösung und der Siliciumprobe im VPD-Reaktor wurde untersucht ^[115]. Die Autoren verwendeten dafür eine 10 %ige HF-Lösung. Als Trägergas diente N_2 . Bei einer Temperatur der HF/ H_2O -Lösung und der Siliciumprobe von 25° Celsius konnten 1,2 nm und 3,6 nm dicke Siliciumdioxide innerhalb von 3,5 min bzw. 5 min vollständig geätzt werden. Hierbei handelte es sich um native oder chemische Oxide. Die Ätzraten nehmen ab, wenn die Temperatur der HF/ H_2O -Lösung von 25° auf 30° oder 40° Celsius erhöht wird. Dadurch verdunstet im Verhältnis mehr H_2O als HF aus der Lösung und die Konzentration an HF nimmt in der Gasphase ab. Erhöht man die Temperatur der Siliciumprobe von 25° auf 30° Celsius und hält die Temperatur der HF/ H_2O -Lösung konstant auf 25° Celsius, kommt es zunächst zu einem geringen Anstieg der Ätzraten. Eine weitere Temperaturerhöhung der Siliciumprobe auf 40° Celsius führt zunächst zu einem leichten Rückgang der Ätzgeschwindigkeit. Ab 40° Celsius nehmen die Ätzraten schließlich drastisch ab. Die Autoren führen den Rückgang der Ätzgeschwindigkeit bei steigender Temperatur der Siliciumprobe auf das Verdunsten von H_2O von der Siliciumoberfläche zurück. Wasser wirkt katalytisch auf das Ätzen der SiO_2 -Schicht und beschleunigt den Ätzprozess. Durch den Ätzvorgang entsteht SiF_4 , welches durch H_2O zur Kieselsäure hydrolysiert wird. Durch diese Reaktion entsteht wiederum HF, welche dem Ätzprozess erneut zur Verfügung stehen kann.

Es sind geringere Ätzraten zu beobachten, wenn man die Temperatur der Siliciumprobe und die Temperatur der HF/ H_2O -Lösung gleichzeitig erhöht ^[115].

Die eigenen Experimente im VPD-Reaktor wurden bei Temperaturen von $28 \pm 4^\circ$ Celsius durchgeführt. Zu Beginn des Ätzprozesses waren die Temperatur und die relative Luftfeuchtigkeit im VPD-Reaktor und in den Räumlichkeiten identisch. Unter diesen Versuchsbedingungen bleibt die Temperatur im VPD-Reaktor während des Ätzprozesses konstant, während die relative Luftfeuchtigkeit um maximal 6 % ansteigt.

Diese Beobachtungen treffen nicht zu, wenn im VPD-Reaktor ein Gefäß mit 200 mL Wasser platziert wird, das eine Temperatur von 70° Celsius aufweist. Unter diesen Bedingungen steigt die Luftfeuchtigkeit im VPD-Reaktor während des Ätzprozesses auf etwa 85 % an. Ebenso führt diese Vorgehensweise zu einer Temperaturerhöhung im VPD-Reaktor um ca. 4° Celsius. Die Temperatur des Wassers im VPD-Reaktor sinkt in 20 Minuten von 70° auf 40° Celsius.

Die Konzentration der HF/ H_2O Lösung, welche für den Ätzprozess im VPD-Reaktor verwendet wurde, lag mit 39 % HF sehr nahe dem azeotropen Gemisch von HF/ H_2O .

Demzufolge führt eine Temperaturerhöhung der HF/ H_2O -Lösung zu höheren Konzentrationen beider Komponenten in der Gasphase.

6.4

pH-Wert auf der Oberfläche nach dem Ätzprozess im VPD-Reaktor

Wie stark sich der Wasserfilm auf der Siliciumoberfläche im Verlauf des Ätzprozesses im VPD-Reaktor mit HF anreichert, konnte über eine pH-Wert-Messung abgeschätzt werden. Nach dem Abrollen der Oberfläche durch einen H₂O-Tropfen wurde dieser auf 200 µl verdünnt und anschließend der pH-Wert gemessen. Dieser ergab für die Proben, welche bei 43 und 85 %iger Luftfeuchtigkeit im VPD-Reaktor geätzt wurden, den gleichen Wert von 3,5. Unter Berücksichtigung des pH-Wertes von H₂O (5,5) konnte der pH-Wert auf der Oberfläche abgeschätzt werden. Man darf hierbei nicht außer Acht lassen, dass auf der Oberfläche bei unterschiedlicher Luftfeuchtigkeit verschiedene Wasservolumina vorliegen. Dies wird in der nachfolgenden Tabelle 6.7 veranschaulicht.

H ₂ O-Schichtdicke auf hydrophober und hydrophiler Oberfläche [nm]	H ₂ O auf der Oberfläche [µL]	pH-Wert auf der Oberfläche	WassermengeVerhältnis hydrophile/hydrophobe Oberfläche
43 % Luftfeuchtigkeit			
ca. 30 (hydrophob)	0,527	0,93	8,7
234 (hydrophil)	4,13	1,82	
85 % Luftfeuchtigkeit			
112* (hydrophob)	1,97	1,50	8,7
874 (hydrophil)	15,38	2,39	

*112 nm wurde nicht gemessen, es ist ein kalkulierter Wert. Der Wert ergibt sich unter der Annahme, dass das Verhältnis der Wassermengen von hydrophiler zu hydrophober Oberfläche bei verschiedenen Luftfeuchtigkeiten konstant bleibt.

Tab. 6.7: Berechneter pH-Wert auf der Oberfläche nach 20 Minuten VPD-Reaktor bei unterschiedlicher Luftfeuchtigkeit.

In der Tabelle 6.7 sind die Wassermengen für hydrophile und hydrophobe Oberflächen angegeben. 234 nm bzw. 874 nm sind die H₂O-Schichtdicken für SC1-Oxide bei 43 und 85 %iger Luftfeuchtigkeit. Für hydrophobe Oberflächen ergibt sich bei 43 %iger Luftfeuchtigkeit etwa ein Wert von 30 nm, d.h. der Wassergehalt auf der Oberfläche vermindert sich im Vergleich zum SC1-Oxid um das 8,7 fache. Dieser Faktor wird auch für die kalkulierte H₂O-Schichtdicke bei 85 %iger Luftfeuchtigkeit berücksichtigt. Die Tabelle zeigt, dass bei hoher Luftfeuchtigkeit der pH-Wert vergleichsweise höher liegt als bei geringer Luftfeuchtigkeit. Dies ist offensichtlich darauf zurückzuführen, dass sich bei 85 %iger Luftfeuchtigkeit mehr H₂O-Moleküle auf der Oberfläche anlagern als HF-Moleküle in der Wasserschicht gelöst werden. Verursacht wird dies durch das mit 70° C warmem Wasser gefüllte Gefäß, welches zur Erzeugung der hohen Luftfeuchtigkeiten im VPD-Reaktor platziert wurde. Daraus folgt letztendlich der geringere pH-Wert auf der Oberfläche bei geringerer Luftfeuchtigkeit. Der zunehmende Dissoziationsgrad bei stärkerer Verdünnung ist nicht berücksichtigt.

Während des Ätzprozesses bei 85 %iger Luftfeuchtigkeit kann nicht ausgeschlossen werden, dass sich die Siliciumprobe geringfügig erwärmt.

Kalkulationen von Molfraktionen in HF-Lösungen zeigen, dass 1 molare HF-Lösungen einen pH-Wert von 1,18 haben. Die berechneten pH-Werte in der Tabelle deuten darauf hin, dass

die HF-Konzentrationen auf der Oberfläche bei 43 und 85 %iger Luftfeuchtigkeit am Ende des Ätzprozesses etwa bei 2 bzw. 0,5 molarer HF liegen ^[124].

Es handelt sich bei den kalkulierten HF-Konzentrationen lediglich um eine Abschätzung. Beispielsweise ist nicht berücksichtigt, dass sich während des Abrollens der Oberfläche mit dem Wasser-Tropfen etwa 13 µl von 200 µl verflüchtigen. Demnach führt die Verdunstung des Wassers zu einer geringfügigen Aufkonzentrierung der Wasserstoffionenkonzentration. Auch geht in die Kalkulation nicht mit ein, dass sich Fluorid während des Ätzprozesses als SiF₄ verflüchtigt und somit auch die Gleichgewichtslage der Molfraktionen der vorliegenden Spezies in HF-Lösungen beeinflusst wird.

Es ist schwierig, bezüglich der Ätzgeschwindigkeiten der SiO₂-Schicht bei unterschiedlicher Luftfeuchtigkeit konkrete Aussagen zu treffen. Die Abschätzung der pH-Werte deutet darauf hin, dass die HF-Konzentrationen bei niedriger Luftfeuchtigkeit im Wasserfilm auf der Oberfläche höher sind. Dies würde zu vergleichsweise höheren Ätzgeschwindigkeiten bei niedriger Luftfeuchtigkeit führen.

Auf der anderen Seite wirkt Wasser katalytisch auf das Ätzen der SiO₂-Schicht und beschleunigt den Ätzprozess. Durch den stärkeren Wasserfilm auf der Siliciumoberfläche bei hoher Luftfeuchtigkeit müsste das Ätzen der SiO₂-Schicht schneller erfolgen.

6.5

Siliciummenge im DSE-Tropfen nach dem Eintrocknen

Wie in der Einleitung erwähnt wurde, sind die Prozesse, die während des Eintrocknens des DSE-Tropfens auf der hydrophoben Siliciumoberfläche stattfinden, von erheblicher Bedeutung. Wie hoch ist letztendlich die Si-Matrix im eingetrockneten VPD-Rückstand? Diese Fragestellung ist besonders für die sich anschließende TXRF-Messung von Interesse, da massive Siliciummengen im Rückstand die Analyse beeinträchtigen können.

Kombiniert man das VPD-Verfahren beispielsweise mit AAS, fallen die Siliciummengen im DSE-Tropfen nicht wesentlich ins Gewicht. Die AAS-Messung der Metallverunreinigungen wird von der Siliciummatrix nicht gestört.

Es ist aus der Literatur bekannt, dass während des Eintrocknens von wässrigen Fluorokieselsäurelösungen Silicium als SiF₄ entweicht. Eine vollständige Verflüchtigung des Siliciums wäre insbesondere für die sich anschließenden TXRF-Messungen wünschenswert.

6.5.1 Probenpräparation

Für diesen Vergleich wurden Silicium-Proben verwendet, die in unterschiedlichen Matrices vorlagen. Das zunächst durch eine SC1-Reinigung gebildete Oxid wurde in einem Ätzprozess gelöst und anschließend mit 0,5 %iger HF oder 1 %iger HNO₃ eingesammelt. Ätzprozess heißt in diesem Zusammenhang, dass die chemischen Oxide einerseits direkt mit verdünnter HF-Lösung und andererseits im VPD-Reaktor mit HF geätzt wurden. Ein Teil des DSE-Tropfens wurde direkt gemessen, ein anderer Teil der gleichen Probe auf der hydrophoben Siliciumoberfläche zunächst IR-getrocknet und anschließend mit 0,05 %iger HF-Lösung aufgelöst. Alle eingetrockneten Proben hinterließen deutlich sichtbare Rückstände. Durch den Auflösungsprozess der eingetrockneten Proben mit 0,05 %iger HF konnte nicht ausgeschlossen werden, dass auch Bulk-Silicium gelöst wird. Deshalb wurden Referenzproben erstellt. 0,5 %ige HF-Lösung wurde unter den gleichen

Versuchsbedingungen eingetrocknet wie die Silicium-Proben. Anschließend erfolgte das Auflösen des Rückstandes mit 0,05 %iger HF-Lösung. Der so ermittelte Referenzwert lag bei $8,85 \times 10^{14}$ Siliciumatomen. Der durch gleiche Vorgehensweise ermittelte Referenzwert für 1 %ige HNO_3 lag bei 3×10^{15} Siliciumatomen.

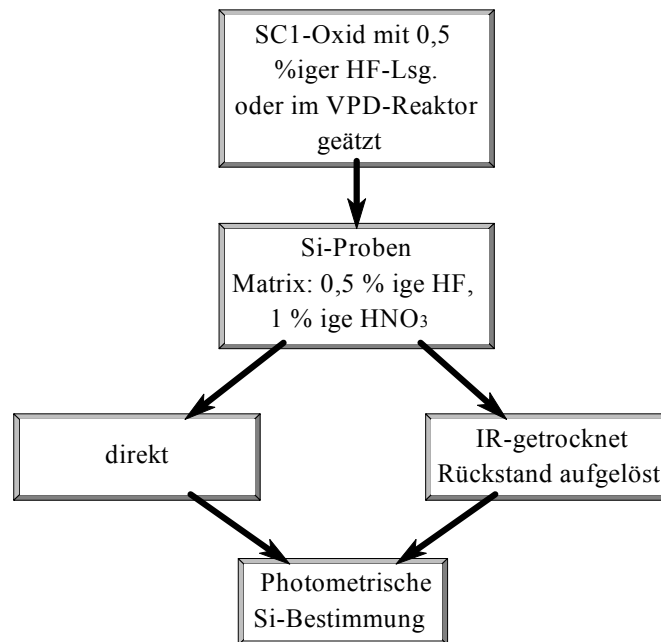


Abb. 6.20: Fließdiagramm zur Bestimmung der Siliciummenge im DSE-Tropfen nach dem Eintrocknen.

6.5.1.1 0,5 % ige HF-Matrix

Die Siliciumproben, die in 0,5 %iger HF-Matrix vorlagen und eingetrocknet wurden, sind in der nachfolgenden Tabelle aufgelistet. Das eingetrocknete Probenvolumen betrug 50 μL und entspricht nur einem Teilvolumen des DSE-Tropfens. Die in der Tabelle 6.8 angegebenen Werte sind auf die Siliciummenge des Gesamtvolumens des DSE-Tropfens bezogen.

Die direkt durch Photometrie bestimmten Siliciummengen erstreckten sich über einen Bereich von $4,88\text{--}30,4 \times 10^{16}$ Si-Atome. Sieht man von einem Ausreißer in der Tabelle 6.8 ab, bei dem sich nur 45 % des Siliciums während des Eintrocknens verflüchtigt haben, zeigt sich ein deutliches Bild. Dabei kann aus der Tabelle abgelesen werden, dass sich unabhängig von der ursprünglichen Siliciummenge durchschnittlich $77 \pm 4,2$ % des Siliciums verflüchtigen.

Photometrische Siliciumbestimmung		
direkt nach dem Einsammeln gemessen [10 ¹⁶ Silicium-Atome]	eingetrocknet, aufgelöst und gemessen [10 ¹⁶ Silicium-Atome]	Verflüchtigung des Siliciums während des Eintrocknens [%]
30,4	7,3	73,5
30,3	8,2	73
30,1	6,29	79
29,8	7,34	75
26,5	7,03	73,5
25,7	6,89	73
22,7	4,65	79,5
20,7	4,03	80,5
13,9	3,83	72,5
8,98	1,99	78
7,35	4,07	45
5,13	0,88	83/85*
4,88	0,98	80/82*

* Referenzwert von $8,85 \times 10^{14}$ Siliciumatomen abgezogen. Der Referenzwert fällt bei den verbleibenden Proben in der Tabelle kaum ins Gewicht und wurde nicht berücksichtigt.

Tab. 6.8: photometrische Siliciumbestimmung von Proben, die direkt nach dem Einsammeln und nach dem Auflösen des eingetrockneten Rückstands gemessen wurden. Als Ätz- bzw. Einsammellösung diente 0,5 %ige HF. Ein Wert in der Tabelle entspricht einer Siliciumscheibe.

6.5.1.2 1 % ige HNO₃-Matrix

Die Siliciumproben, die in 1 %iger HNO₃-Matrix vorlagen und eingetrocknet wurden, sind in der nachfolgenden Tabelle aufgelistet.

Photometrische Siliciumbestimmung		
direkt nach dem Einsammeln gemessen [10 ¹⁶ Silicium-Atome]	eingetrocknet, aufgelöst und gemessen, Blindwert abgezogen [10 ¹⁶ Silicium-Atome]	Verflüchtigung des Silicium während des Eintrocknens [%]
1,39	0,60	57
1,52	0,32	79
1,33	0,39	71

Tab. 6.9: photometrische Siliciumbestimmung von Proben, welche direkt nach dem Einsammeln und nach dem Eintrocknen und Auflösen des Rückstands gemessen wurden. Als Einsammellösung diente 1 %ige HNO₃. Ein Wert in der Tabelle entspricht einer Siliciumscheibe. Der Blindwert von 3×10^{15} Siliciumatomen ist berücksichtigt.

Wie in der Tabelle 6.9 zu ersehen ist, verflüchtigen sich durchschnittlich 69 ± 11 % der ursprünglichen Siliciummenge während des Eintrocknens.

Der hohe Referenzwert von 3×10^{15} Siliciumatome ist darauf zurückzuführen, dass 1 %ige HNO_3 während des Eintrocknens die hydrophobe Oberfläche oxidiert. Durch den anschließenden Auflösungsprozess des Rückstands mit 0,05 %iger HF wird die oxidierte Oberfläche geätzt und das Silicium dadurch gelöst. Dementsprechend zeigt die Blindprobe einen hohen Gehalt an Silicium.

6.6 Si-Bestimmung mit GF-AAS

Im Verlauf der Untersuchungen konnten immer wieder Diskrepanzen zwischen den mittels Photometrie und AAS erhaltenen Siliciumwerten festgestellt werden. Diese traten insbesondere dann in Erscheinung, wenn geringe Mengen an Flusssäure in den Abrollösungen enthalten waren. Der störende Einfluss der Flusssäure konnte durch den Zusatz von Borsäure bei der photometrischen Si-Bestimmung eliminiert werden. Hierüber wurde schon eingehend am Anfang des Kapitels berichtet.

Um den Einfluss von geringen Mengen Flusssäure auf die Siliciumbestimmung mit AAS zu untersuchen, wurden Siliciumstandardlösungen in unterschiedlichen Matrices mittels dieser Methode analysiert.

Für die Bestimmung des Siliciums mit GF-AAS wurde ausschließlich das Kalibriergeradenverfahren eingesetzt.

Wie aus Tabelle 6.10 zu entnehmen ist, zeichnen sich die Siliciumproben ohne HF-Matrix durch eine sehr gute Wiederfindungsrate aus. Dagegen üben geringfügige Mengen HF in den Proben einen großen Einfluss auf die Siliciumbestimmung aus. Dies äußerte sich darin, dass in den 150 ppbw Siliciumproben kein Silicium detektiert werden konnte. Auch die 5000 ppbw Proben zeigten deutliche Minderbefunde und ließen insgesamt keine Reproduzierbarkeit der AAS-Messungen erkennen.

Matrix	Sollwert Si (ppbw)	gemessener Wert (ppbw)
H_2O	150	147,6
0,2 % HNO_3	150	149,7
1 % H_2O_2	150	144,4
0,5 % HF	150	*
1 % H_2O_2 , 0,5 % HF	150	*
	5000	auch durch Verdünnen keine stabilen Messwerte, Messungen ergeben deutliche Minderbefunde

* kein Silicium detektierbar.

Tab. 6.10: Silicium-Wiederfindungsraten in verschiedenen Matrices mittels AAS bestimmt.

Vor der Detektion des Siliciums im Graphitrohr der AAS durchläuft die Flüssigprobe ein Temperaturprogramm in mehreren Schritten (s. Anhang M). Dieses dient zur Trocknung und Atomisierung der Probe.

Es ist nicht auszuschließen, dass das Silicium während des Trocknungsprozesses im Graphitrohr mit HF zum SiF_4 reagiert. Es ist außerdem bekannt, dass beim Eindampfen von wässrigen Fluorokieselsäurelösungen SiF_4 und HF entweichen.

Dies legt die Vermutung nahe, dass die beobachteten Minderbefunde der Wiederfindungsraten auf die Verflüchtigung von SiF_4 zurückzuführen sind.

Ähnlich wie bei der photometrischen Siliciumbestimmung sollte eine Zugabe von Borsäure überschüssige Flusssäure binden und somit die Verflüchtigung des Siliciums als SiF_4 vermeiden. Die so ermittelten Siliciumwerte zeigten jedoch nicht die erwartete und notwendige Reproduzierbarkeit der Analysedaten. Aus diesem Grund wurde der Vergleich zwischen AAS und Photometrie nur auf die Versuche beschränkt, in denen Wasser als Abrolllösung diente.

6.6.1 Probenpräparation

Zunächst wurden eine Reihe von 4“-und 6“-Wafern SC1 gereinigt (s. Anhang P). Das dadurch aufgewachsene chemische Oxid von etwa 0,7 nm Dicke wurde anschließend im VPD-Reaktor durch HF geätzt und mittels eines Wassertropfens eingesammelt. Um den Vergleich zwischen Photometrie und AAS zu ermöglichen, erfolgte nach dem Einsammeln des ‚gelösten‘ Siliciums eine Aufteilung des Wassertropfens. Für den Vergleich konnten somit identische Proben analysiert werden.

Flussdiagramm 6.21 gibt die Abfolge der Arbeitsschritte wieder.

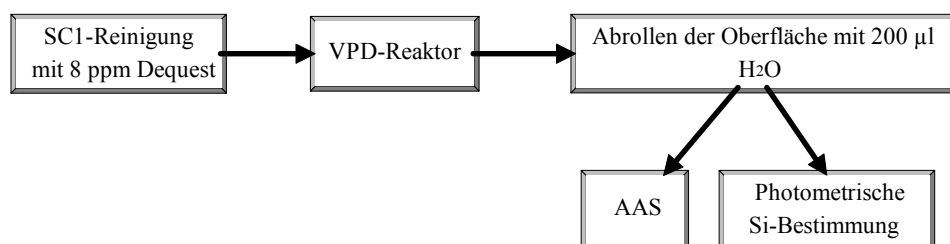


Abb. 6.21: Flussdiagramm zum Vergleich Photometrie/AAS.

6.6.1.1 Vergleich zwischen Photometrie und AAS

Eine Gegenüberstellung der Messwerte Photometrie/AAS ist in Abbildung 6.22 gegeben. Die Balkengraphik verdeutlicht, dass alle mit Photometrie gemessenen Si-Mengen im Durchschnitt geringer sind als die auf AAS basierenden Werte.

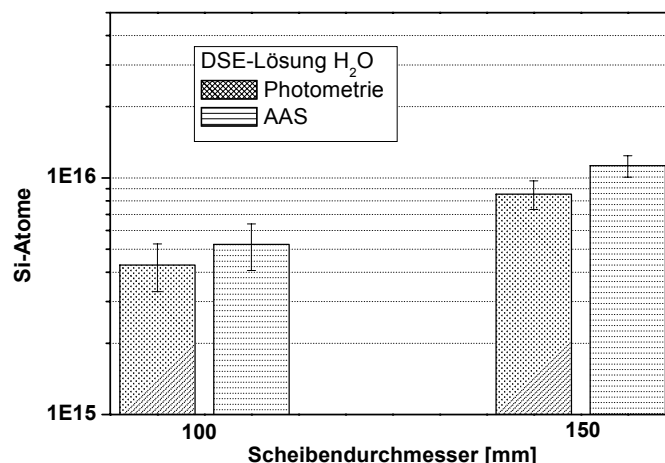


Abb. 6.22: Vergleich Photometrie/AAS, Gegenüberstellung der gemessenen Si-Mengen in Abhängigkeit vom Scheibendurchmesser.

Aus der folgenden Tabelle 6.11 ist zu entnehmen, dass die beobachteten Unterschiede bezüglich der 100 mm Scheiben zwischen 16,2 und 20,1 Prozent liegen. Deutlicher streuende Unterschiede zwischen Photometrie und AAS weisen die Si-Mengen der 150 mm Siliciumscheiben auf. Hier liegen die Differenzen zwischen 1,3 und 43,1 Prozent.

100 mm Scheiben Photometrie/AAS Si [E 13 Atome]	Differenz [%]	150 mm Scheiben Photometrie/AAS Si [E 13 Atome]	Differenz [%]
548/654	16,2	679/1194	43,1
409/510	19,8	914/1194	23,5
444/556	20,1	883/1162	24,0
312/373	16,4	938/950	1,3
	Mittelwert: 18,1 %		Mittelwert: 23 %

Tab. 6.11: Gegenüberstellung der mit Photometrie und AAS bestimmten Si-Mengen.

Die in Kapitel 6.1.2 diskutierten Siliciumdaten zeigen durchaus Parallelen zu diesen Versuchen auf. Auch hier konnten Differenzen von etwa 20 % zwischen den mittels Photometrie und XPS bestimmten Werten festgestellt werden.

Es ist nicht auszuschließen, dass dieser Unterschied in der Anwendung der photometrischen Methode begründet liegt und insbesondere auf die chemischen Eigenschaften der Silicate zurückzuführen ist.

Aus der Literatur ist bekannt, dass nur die monomere Kieselsäure und der Anteil polymerer Kieselsäuren, der während der Reaktion mit Molybdat in die monomere Form übergeht, reaktionsfähig sind. Die eingeschränkte Reaktionsfähigkeit leitet sich aus der Struktur der Silicomolybdänsäure ab. Die erforderlichen (Mo₃O₁₀)-Gruppierungen können nur an die monomere Kieselsäure angelagert werden ^[104].

Die photometrische Bestimmung des Siliciums findet in saurer Lösung bei einem pH-Wert von ca. 1,7 statt. Da Kieselsäure eine schwache Säure ist, liegt diese in saurer Lösung auch

bei Anwesenheit von Kationen undissoziiert in Form von $\text{Si}(\text{OH})_4$ vor. Vorliegende Silicate reagieren unter diesen Bedingungen durch Protolyse zur Kieselsäure.

6.7 Diskussion

Es konnte gezeigt werden, dass die photometrische Siliciumbestimmung zur Bestimmung von SiO_2 -Schichtdicken im Nanometerbereich geeignet ist. Externe vergleichende Untersuchungen zeigten eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Photometrie und Ellipsometrie. Die zwischen Photometrie und XPS beobachteten Unterschiede der SiO_2 -Schichtdicken liegen etwa bei 20 %. Da auch der Vergleich der Siliciummengen zwischen Photometrie und AAS eine Differenz von ca. 20 % zeigt, liegen die beobachteten Unstimmigkeiten wahrscheinlich in der photometrischen Methode begründet. In diesem Zusammenhang kommt eine Verflüchtigung des Siliciums als SiF_4 während des Ätz- und Abrollprozesses als Ursache für die Minderbefunde der photometrischen Siliciumbestimmung im Vergleich zu XPS nicht in Frage. Der Ätz- bzw. Abrollprozess spielt bei der Gegenüberstellung der Siliciumdaten von Photometrie/AAS keine Rolle.

Ferner spielte es keine Rolle, ob die Siliciumscheiben sofort nach der Verweilzeit im VPD-Reaktor oder erst nach einer Stunde mit 0,5 %iger HF-Lösung abgerollt wurden. Die Siliciummenge war in beiden Fällen übereinstimmend. Offensichtlich stoppt die Verflüchtigung des Siliciums, sobald sich keine HF-Moleküle mehr an der Siliciumoberfläche anlagern. Somit kann der Minderbefund, der im Vergleich zum Referenzwert von $2,71 \times 10^{17}$ Si-Atomen gemessen wurde, auf die chemischen Prozesse im VPD-Reaktor zurückgeführt werden.

Aufgrund der gewonnenen Daten verdeutlichte sich, dass 0,5 %ige HF verbleibende Kieselsäure- und Silicatpartikel löst und dadurch in eine einsammelbare Form überführt. Die Collecting Efficiency für 0,5 %ige HF lag nach dem ersten Abrollprozess bei etwa 97 % von dem Silicium, das auf der Oberfläche zurückbleibt. Durch einen zweiten und dritten Abrollvorgang konnte die restliche Siliciummenge eingesammelt und durch Photometrie eindeutig detektiert werden.

Eine Oxidation der hydrophoben Oberfläche während des Abrollprozesses gilt aufgrund der kurzen Verweilzeit des DSE-Tropfens auf der Siliciumoberfläche als unwahrscheinlich ^[48].

Während der 20minütigen Verweilzeit im VPD-Reaktor wird das Bulk-Silicium geringfügig geätzt. Es zeichnet sich dabei ab, dass die Ätzraten mit zunehmender Luftfeuchtigkeit anwachsen (Kap. 6.1.5). In diesem Zusammenhang könnte der stärkere Wasserfilm zu einer Verdünnung der HF-Lösungen auf der Oberfläche führen. Verdünnte HF-Lösungen sind in der Lage, neben dem Siliciumoxid auch das Bulksilicium ^[45] zu ätzen.

Eine Ätzung des Bulksiliciums in Abhängigkeit von der Luftfeuchtigkeit sollte sich auch in steigender Rauigkeit der Proben dokumentieren lassen. Dies konnte durch die eigenen AFM-Untersuchungen (Kap. 6.2) nicht beobachtet werden. Wie aus den Abbildungen 6.17-6.19 hervorgeht, bleibt die RMS-Rauigkeit der bei unterschiedlichen Luftfeuchtigkeiten geätzten Proben annähernd konstant. Die RMS-Rauigkeit bezieht sich bei 43 %iger Luftfeuchtigkeit auf den Wert zwischen den Partikeln. Es darf nicht außer Acht gelassen werden, dass es sich bei dem geätzten Bulksilicium nur um geringe Absolutmengen handelt. Die in Kapitel 6.1.5 bei unterschiedlichen Luftfeuchtigkeiten geätzten Siliciummengen von 3×10^{15} bzw. 6×10^{15} Atomen beziehen sich auf die gesamte 150 mm-Siliciumscheibe.

Wenn man eine Monolage Si mit ca. 10^{15} Siliciumatomen/cm² berücksichtigt, werden nur 1,7 % bzw. 3,4 % von dieser Menge geätzt. Es bleibt daher auch fraglich, ob sich diese geringen Abträge des Bulksiliciums überhaupt mittels AFM eindeutig dokumentieren lassen.

6.7.1 Relative Siliciumverteilung in den unterschiedlichen Phasen (Gas/Flüssig/Fest). Ein qualitatives Modell.

Anhand der gewonnenen Daten wird an dieser Stelle näher auf die chemischen Reaktionen im VPD-Reaktor eingegangen. Zur Diskussion der nachfolgenden Graphik wird das aus dem Bulk geätzte Silicium gegenüber der Siliciummenge in der SiO₂-Schicht vernachlässigt. In den vorausgegangenen Experimenten konnte gezeigt werden, dass bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 60 % etwa 3×10^{15} Siliciumatome aus dem Bulk-Silicium durch Photometrie gemessen werden können. Bei 83 %iger Luftfeuchtigkeit verdoppelt sich die gemessene Siliciummenge zu 6×10^{15} Siliciumatomen. Bezogen auf die Gesamtmenge des Siliciums in der SiO₂-Schicht (Kap. 6.1.2) sind das 1 % bzw. 2 %. Wie hoch der Anteil der flüchtigen Si-F-Verbindungen während des Ätzprozesses des Bulk-Siliciums ist, konnte in situ nicht verfolgt werden.

Nach 20 Minuten im VPD-Reaktor bei 43 % relativer Luftfeuchtigkeit wurden auf der Siliciumoberfläche mittels Rasterkraftmikroskopie eine hohe Dichte Partikel unterschiedlicher Größe nachgewiesen. Betrachtet man in diesem Zusammenhang Abbildung 6.23, ist zu erkennen, dass sich bei 43 %iger Luftfeuchtigkeit noch etwa 80 % der gesamten Siliciummenge der SiO₂-Schicht auf der Oberfläche befinden und sich nur 20 % des Siliciums verflüchtigen. Bei hoher Luftfeuchtigkeit steigt der flüchtige Anteil des Siliciums bis auf 87 % an. Der durch 0,5 %ige HF eingesammelte Teil des Siliciums setzt sich aus dem Anteil der ausgefallenen Kieselsäuren und den in der flüssigen Phase vorliegenden Kieselsäuren auf der Oberfläche zusammen. Berücksichtigt man die Ergebnisse, die aus den Experimenten mit H₂O als Abrolllösung gewonnen wurden, lässt sich die Siliciumverteilung in den unterschiedlichen Phasen qualitativ bestimmen. Hierbei wird in erster Näherung angenommen, dass Wasser während des Abrollprozesses die gelösten Kieselsäuren einsammelt. Der Anteil der ungelösten Kieselsäuren errechnet sich aus den Einsammelraten des Siliciums mittels 0,5 %iger HF abzüglich der Einsammelraten des Wasser bei der entsprechenden Luftfeuchtigkeit.

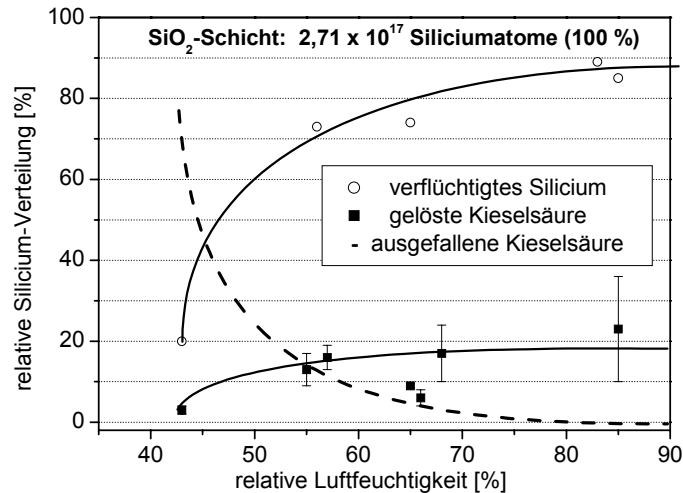


Abb. 6.23: relative Siliciumverteilung in der Gas-, Flüssig- und Festphase in Abhängigkeit der relativen Luftfeuchtigkeit nach 20 Minuten im VPD-Reaktor, Kreissymbole: verflüchtigtes Silicium, schwarze gestrichelte Kurve: ausgefallene Kieselsäuren auf der Oberfläche (Siliciummenge im 0,5 %igen HF-Tropfen – siehe Abb. 6.13 - nach dem Abrollvorgang abzüglich Siliciummenge im H₂O-Tropfen nach dem Abrollvorgang), quadratische Symbole: gelöste Kieselsäuren (Siliciummenge im H₂O-Tropfen nach dem Abrollvorgang) ohne Berücksichtigung der Messpunkte bei 65 und 66 % Luftfeuchtigkeit. Die Werte der ausgefallenen Kieselsäuren ergeben sich aus der Siliciumgesamtmenge der SiO₂-Schicht abzüglich der Siliciummenge in der Gas- und Flüssigphase.

Insbesondere die mit Wasser als Abrolllösung gemessenen Siliciumwerte zeigen in Abbildung 6.23 die größten Schwankungen. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass diese Messergebnisse gleichzeitig von mehreren Faktoren abhängen. Hier müssen sowohl die starke Abhängigkeit der Kieselsäurelöslichkeit bei unterschiedlicher Luftfeuchtigkeit als auch die davon abhängige Verflüchtigung des Siliciums genannt werden.

Die Menge der auf den Wafern ausgefallenen Kieselsäuren zeigt bei 43 %iger Luftfeuchtigkeit zunächst einen Wert von 77 % der Siliciumgesamtmenge und nimmt mit steigender Luftfeuchtigkeit deutlich ab. Aus der kalkulierten schwarzen gestrichelten Kurve (keine Symbole) geht hervor, dass ab einer Luftfeuchtigkeit von etwa 70 % keine ungelösten Silicate mehr auf der Oberfläche vorliegen dürften. Die relative Siliciumverteilung in den unterschiedlichen Phasen ist in der nachfolgenden Tabelle 6.12 übersichtlich zusammengefasst.

Relative Luftfeuchtigkeit [%]	flüchtige Silicium-spezies [%]	gelöste Silicium-spezies [%]	ausgefallene Silicium-spezies [%]
43	20	3	77
50	61	12	27
55	69	14	17
60	75	16	9
65	79	17	4
70	82	18	0
75	85	18	0 (-3)
80	86	18	0 (-4)
85	87	18	0 (-5)

Tab. 6.12: Relative Siliciumverteilung in der Gas-, Flüssig- und Festphase in Abhängigkeit der relativen Luftfeuchtigkeit. Die Daten wurden aus den kalkulierten Kurven entnommen.

Die negativen Werte in der Tabelle resultieren aus den unabhängig voneinander ermittelten Siliciummengen der flüchtigen und gelösten Siliciumspezies.

6.7.2 Qualitatives Modell des Ätzprozesses im VPD-Reaktor

Die AFM-Studien zeigten wesentliche Unterschiede zwischen den Oberflächentopographien der Siliciumscheiben, die 20 Minuten im VPD-Reaktor bei 43 und 85 %iger Luftfeuchtigkeit geätzt wurden. Die chemischen Vorgänge, die zwischen dem Anfang und dem Ende des Ätzprozesses bei der entsprechenden Luftfeuchtigkeit stattfanden, werden anhand der im Vorfeld ermittelten Daten extrapoliert.

Durch die Einsammelraten der verschiedenen Abrolllösungen in Abhängigkeit der relativen Luftfeuchtigkeit konnten Einblicke in die komplexen Vorgänge auf der Siliciumoberfläche gewonnen werden. Mit Hilfe der experimentellen Daten sollte eine qualitative Betrachtung des Ätzprozesses möglich sein.

Ein wesentlicher Unterschied der Siliciumoberflächen vor Beginn des Ätzprozesses besteht darin, dass die H_2O -Schichtdicken in Abhängigkeit der relativen Luftfeuchtigkeit stark variieren. In der Tabelle 6.6 wurden die Zusammenhänge bereits dargestellt. Daraus geht hervor, dass die H_2O -Schichtdicken mit zunehmender relativer Luftfeuchtigkeit ansteigen. Die Stärke des Wasserfilms auf der SC1-gereinigten Oberfläche steigt bei einer Luftfeuchtigkeit von 85 % auf 874 nm an und beträgt etwa das 1249 fache der SiO_2 -Schichtdicke. Die SiO_2 -Schichtdicke beträgt nur etwa 0,7 nm.

Über die Adsorption von Wasser auf Siliciumoberflächen gibt es in der Literatur unterschiedliche Aussagen^[36, 141]. Infolge der Luftfeuchtigkeit kann es auf hydrophilen Oberflächen zur Ausbildung eines Wasserfilms kommen, der 3 nm^[141] bzw. 30 nm^[36] betragen kann.

Die Polarität der Oberfläche spielt für die Adsorption von Wasser eine wichtige Rolle. Die Autoren konnten feststellen, dass sich auf ZrO_2 -oder HfO_2 -Oberflächen vergleichsweise

größere Mengen an H_2O anlagern als auf einem SiO_2 -Substrat. Die Ursachen dafür sind in den höheren Differenzen der Elektronegativitäten zwischen Zr/Hf und dem Sauerstoff zu finden. Dies bedingt die stärkere Polarität der Verbindungen ZrO_2 und HfO_2 im Vergleich zum SiO_2 und führt zu einer vermehrten Adsorption von H_2O ^[144].

Weitere Faktoren, die eine Adsorption von Wasser begünstigen können, sind zum Beispiel organische Verunreinigungen auf der Oberfläche. Diese könnten auch die Ursache der Differenzen bezüglich der H_2O -Schichtdicken zwischen den eigenen Ergebnissen und den Literaturdaten sein. Es ist nicht ausgeschlossen, dass auf den eigenen Proben vermehrt organische Verunreinigungen adsorbieren, die polare funktionelle Gruppen tragen. Speziell an diesen polaren Gruppen auf der Oberfläche könnte eine verstärkte Anlagerung von H_2O -Molekülen stattfinden. Es handelt sich nur um einen denkbaren Erklärungsansatz. Weitere Untersuchungen wurden zu dieser Thematik nicht durchgeführt.

Auf hydrophoben Siliciooberflächen ist die Adsorption von Wasser nicht stark ausgeprägt. Die Autoren sprechen in diesem Zusammenhang von H_2O -Mengen, die unterhalb einer Monolage ($< 0,3 \text{ nm}$) ^[141] liegen oder weniger als 1 % des Volumens von adsorbiertem Wasserstoff auf der Oberfläche ausmachen ^[142].

Abbildung 6.24 zeigt die unterschiedlichen Wassermengen auf der Siliciooberfläche bei 43 %iger und 85 %iger Luftfeuchtigkeit vor Beginn des Ätzprozesses.

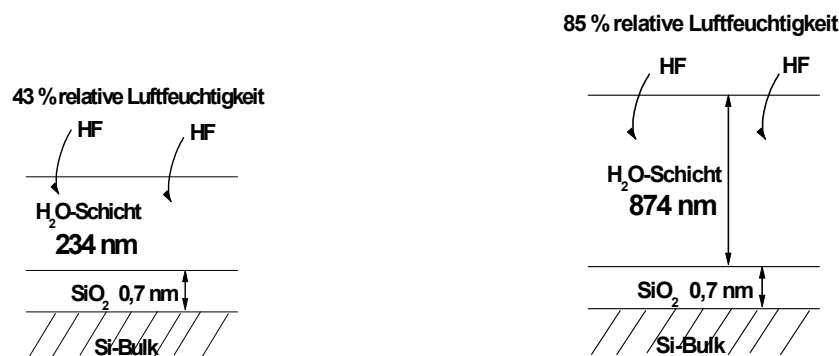
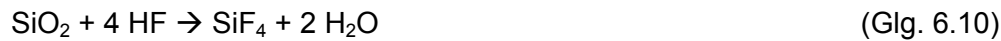


Abb. 6.24: Unterschiedliche Wassermengen auf SC1 gereinigten Siliciooberflächen bei 43 %iger (links) und 85 %iger Luftfeuchtigkeit. Bedingungen vor Beginn des Ätzprozesses.

Im ersten Schritt löst sich gasförmiger Fluorwasserstoff im Wasserfilm auf der SiO_2 -Oberfläche (Abb. 6.24). Nachfolgend kommt es zur Ätzung der SiO_2 -Schicht. Das Silicium wird aus der SiO_2 -Schicht entsprechend Reaktionsgleichung 6.10 als SiF_4 gelöst. SiF_4 ist in der Gasphase stabil. Kommt das Molekül dagegen mit Wasser in Berührung, reagiert es sofort unter Bildung von $\text{Si}(\text{OH})_4$.

Die gewaltigen Wassermengen auf der Oberfläche lassen vermuten, dass das an der Phasengrenze Fest/Flüssig durch den Ätzprozess entstandene SiF_4 nicht direkt entweichen kann, sondern zunächst nach Gleichung 6.12 hydrolysiert. Erst mit zunehmender HF-Konzentration auf der Oberfläche wird die Verflüchtigung des Siliciums wahrscheinlicher.

Liegt HF im Überschuss vor, kann es auch zur Bildung von Hexafluorokieselsäure H_2SiF_6 nach Gleichung 6.11 kommen.



Um gasförmiges SiF_4 zur Kieselsäure zu hydrolysieren, muss zunächst ausreichend H_2O zur Verfügung stehen. Wird in dem Wasserfilm auf der Oberfläche dabei das Löslichkeitsprodukt der Kieselsäure überschritten, kommt es zur Bildung von amorpher Kieselsäure. Ist die Lösung allerdings zu verdünnt, könnte dies ein Ausbleiben der Fällung zur Folge haben oder zumindest eine Ausfällung der Kieselsäure vermindern. Die Kondensationsreaktion findet dabei nur so lange statt, bis die Konzentration der Kieselsäure in der Lösung den Wert des Löslichkeitsprodukts von $1\text{-}2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ erreicht hat^[121, 122]. In dieser Hinsicht spielt das Wasser sowohl als Reaktionspartner als auch als Lösungsmittel eine wesentliche Rolle.

6.7.3 Ätzen der SiO_2 -Schicht^[126, 128]

Die wesentlichen Schritte zu Beginn des Ätzprozesses sind in der nachfolgenden Graphik 6.25 veranschaulicht.

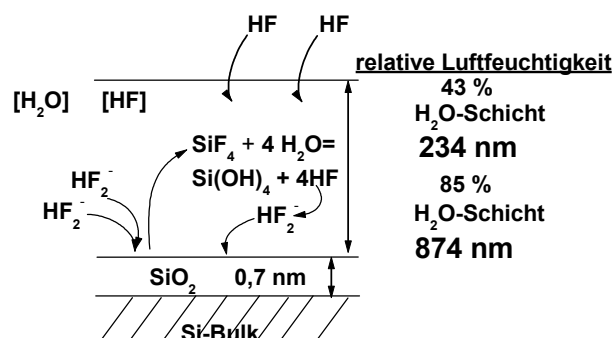


Abb. 6.25: Ätzprozess im VPD-Reaktor zu Beginn der Reaktion.

Die wesentlichen Punkte der Abbildung 6.25 werden an dieser Stelle nochmals kurz zusammengefasst.

- Zu Beginn des Ätzprozesses wird die SiO_2 -Schicht durch die Spezies HF_2^- geätzt^[125, 126]. Die Lösung ist sehr verdünnt.
- Durch den Ätzprozess verringert sich die Oxiddicke.
- SiF_4 wird durch Wasser zur Kieselsäure hydrolysiert. Dabei entsteht HF, die erneut dem Ätzprozess zur Verfügung stehen kann. Das Wasser wirkt beschleunigend auf den Ätzprozess^[115]. Die Konzentration der Kieselsäure nimmt zu.
- Der Wasserfilm auf der Oberfläche beträgt bei 43 % Luftfeuchtigkeit 234 nm und bei 83 % Luftfeuchtigkeit 874 nm.

Bei sehr verdünnten HF-Lösungen wird die SiO_2 -Schicht überwiegend durch HF_2^- geätzt. Übersteigt die HF-Konzentration den Wert von 0,1 mol/L, überwiegt der Ätzprozess durch HF-Dimere ^[125]. Es ist wahrscheinlich, dass der Ätzprozess der SiO_2 -Schicht vergleichsweise schneller abläuft als die Anreicherung von HF im Wasserfilm. Es ist bekannt, dass bereits sehr verdünnte HF-Lösungen die SiO_2 -Schicht ätzen ^[125].

Ein sehr schnelles Anfluten von HF könnte die Gleichgewichtslage derart beeinflussen, dass es aufgrund hoher HF-Konzentrationen nicht zur Überschreitung des Löslichkeitsproduktes von H_4SiO_4 kommen könnte. Ein verhältnismäßig hoher Anteil an gelöster HF verschiebt das Gleichgewicht der beiden Reaktionen 6.11 und 6.13 in Richtung der Fluorosilikate.

6.7.4 Ausfällung der Kieselsäure

Abbildung 6.26 zeigt, wie es zur Ausfällung der Kieselsäure auf der Oberfläche kommt.

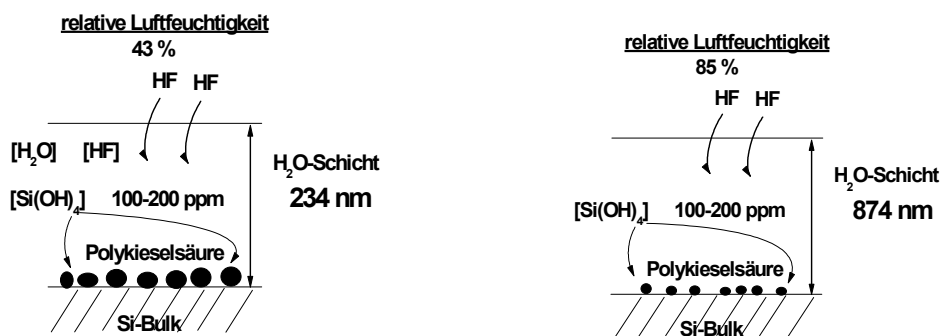


Abb. 6.26: Ausfällung der Kieselsäure bei 43 %iger (links) und 85 %iger (rechts) Luftfeuchtigkeit.

Mit zunehmender Ätzdauer steigt auch die H_4SiO_4 -Konzentration in der Lösung an. Wenn das Löslichkeitsprodukt von 100-200 ppm überschritten wird, fällt Kieselsäure aus. Aus den Karl-Fischer-Bestimmungen ging hervor, dass die Dicke der Wasserschicht von der Oberflächeneigenschaft abhängt. Für SC1-Oxide, deren Oberflächen hydrophilen Charakter aufweisen, fanden sich H_2O -Schichtdicken von 234 nm. Es konnte festgestellt werden, dass die Dicke des Wasserfilms auf einer hydrophoben Oberfläche mit 30 nm vergleichsweise deutlich niedriger ist. Durch den fortschreitenden Ätzprozess nimmt nun der hydrophobe Charakter der Siliciumoberfläche eindeutig zu. Dies führt auf der Oberfläche der untersuchten Proben zu einer Abnahme des Wasserfilms. Ob sich der Wasserfilm bei 43 %iger Luftfeuchtigkeit tatsächlich von 234 auf 30 nm vermindert, ist nicht zu vermuten, da die Oberfläche durch ausgefallene Kieselsäure partiell hydrophile Eigenschaften aufweist. Eine Verringerung des Wasserfilms verschiebt entsprechend Gleichung 6.12 und 6.13 das Gleichgewicht in Richtung der Fluorosilikate. Ebenfalls darf man nicht außer Acht lassen, dass auch die HF-Konzentration mit zunehmender Ätzdauer ansteigt und demzufolge eine Verschiebung der Gleichgewichte in Richtung der Fluorosilikate begünstigt. Es sei angemerkt, dass HF und Wasser in jedem Verhältnis miteinander mischbar sind.

Kieselsäure fällt aus, solange die Konzentration in der Lösung den Wert des Löslichkeitsprodukts überschreitet. Wie viel Kieselsäure letztendlich ausfällt, hängt von der

Wassermenge auf der Oberfläche ab. Im Falle der Proben, die bei 43 %iger relativer Luftfeuchtigkeit präpariert wurden, ist die Menge der ausgefallenen Kieselsäure viel höher als die, die in Lösung bleibt. Wie in Abbildung 6.26 zu beobachten ist, trifft dieser Sachverhalt bei hoher Luftfeuchtigkeit nicht zu. Durch den höheren Wassergehalt auf der Oberfläche fällt weniger Kieselsäure aus, und der wesentliche Anteil der Kieselsäure bleibt in Lösung. Unterstützt wird diese Annahme durch die AFM-Aufnahmen. Zum Ende der Reaktion im VPD-Reaktor sind bei 43 %iger relativer Luftfeuchtigkeit wesentlich mehr und größere Partikel auf der Oberfläche zu beobachten als bei 85 %iger Luftfeuchtigkeit.

6.7.5 Einstellung des Fließgleichgewichtes

In Abbildung 6.23 ist zu erkennen, dass zwischen den Siliciumspezies in den unterschiedlichen Phasen ein systematischer Zusammenhang besteht. Bei niedriger Luftfeuchtigkeit liegt das Silicium der gelösten SiO_2 -Schicht hauptsächlich als ausgefallene Polykieselsäure vor. Bei hoher Luftfeuchtigkeit hat sich der wesentliche Siliciumanteil verflüchtigt. Ebenso steigt der Teil der gelösten Kieselsäure mit zunehmender Luftfeuchtigkeit an. Dies wird durch die Siliciummenge verdeutlicht, die durch Wasser als Abrolllösung eingesammelt wurde. An dieser Stelle sei nochmals die Annahme erwähnt, dass H_2O die gelösten Kieselsäuren vollständig einsammelt. Unter dieser Voraussetzung werden die nachfolgenden Graphiken der Abbildung 6.27 interpretiert.

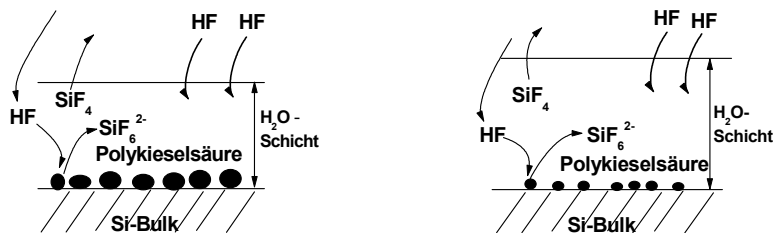


Abb. 6.27: Modell: Auflösen der ausgefallenen Kieselsäure und Verflüchtigung des Siliciums bei 43 %iger (links) und 85 %iger (rechts) Luftfeuchtigkeit.

Wie im vorangegangenen Unterkapitel herausgearbeitet wurde, ist die unterschiedliche Menge der ausgefallenen Kieselsäure auf die unterschiedlichen Wassermengen auf der Siliciumoberfläche zurückzuführen. Die H_2O -Schichtdicken steigen mit zunehmender Luftfeuchtigkeit an. Diese beiden Merkmale sind in Abbildung 6.27 deutlich hervorgehoben. Nach dem Modell findet eine Verflüchtigung des Siliciums nur solange statt, bis sich die amorphe Kieselsäure aufgelöst hat. Wenn sich ein Fließgleichgewicht einstellen sollte, dann bleibt die Konzentration der gelösten Kieselsäure konstant. Unterstützt wird diese Annahme durch die steigenden eingesammelten Siliciummengen im H_2O -Tropfen bei zunehmender Luftfeuchtigkeit. Ab 70 % relativer Luftfeuchtigkeit sinkt die Silicium-Konzentration in der Lösung, da keine ungelösten Kieselsäuren mehr vorhanden sind und gleichzeitig der Wasserfilm zunimmt. Die absolute Siliciummenge in der Lösung bleibt jedoch konstant.

6.7.6 Einfluss der Oberflächenverunreinigungen auf die Ausfällung der Kieselsäure

Bisher wurde die Ausfällung der Kieselsäure während des Ätzprozesses im VPD-Reaktor nur unter der Prämisse diskutiert, dass sich keine weiteren Oberflächenverunreinigungen auf der Siliciumoberfläche befinden. Tatsächlich lassen sich eine Reihe von metallischen Verunreinigungen mittels TXRF und AAS detektieren, die durch die verwendeten Chemikalien während der SC1-Reinigung und das anschließende Handling der Siliciumscheiben verursacht werden.

6.7.6.1 Oberflächenverunreinigungen nach der SC1-Reinigung

In der nachfolgenden Tabelle sind die wichtigsten Oberflächenverunreinigungen nach einer SC1-Reinigung mit Dequest aufgeführt. Die Ergebnisse in der Tabelle stammen aus TXRF-Messungen, die im Anschluss an das VPD-Verfahren durchgeführt wurden. Nach dem Ätzen der SiO₂-Schicht im VPD-Reaktor wurde die Oberfläche mit 200 µl DSE-Lösung abgerollt und anschließend IR-getrocknet.

Element	x10 ¹² Atome absolut
K	0,7 - 60
Ca	51 - 69
Ti	1,4 - 7
Fe	2 - 13
Mn	≤ 0,70
Zn	23 - 33
Al	176*
Summe	254,8 - 358,7

** Al wurde mit AAS bestimmt. Leichte Elemente wie beispielsweise Al konnten mit TXRF nicht mit ausreichender Empfindlichkeit gemessen werden.*

Tab. 6.13: Referenzwert von SC1-gereinigten Siliciumscheiben (150 mm). Die Metalle wurden mit VPD-TXRF analysiert. 200 µl DSE-Lösung wurden zum Abrollen verwendet und anschließend der Tropfen IR-getrocknet.

In der Literatur wird beschrieben, dass Aluminium einen großen Einfluss auf die Löslichkeit von Polykieselsäuren ausübt. Geringe Mengen an Aluminiumverbindungen können das Löslichkeitsprodukt von Kieselsäure drastisch verringern. Inwiefern sich diese Eigenschaft auf die eigenen Untersuchungen auswirkt, konnte nicht geklärt werden. Es ist nicht auszuschließen, dass neben der niedrigen Luftfeuchtigkeit auch Aluminiumverunreinigungen die Ausfällung von Polykieselsäure begünstigen. Anderen Metallkationen wie beispielsweise Eisen (II), Chrom (III) oder Calcium (II) wird dagegen kein großer Einfluss beigemessen^[121]. Vergleicht man die Siliciummengen, die sich nach dem Eintrocknen im VPD-Rückstand befinden, mit den Metallen, die durch TXRF analysiert wurden, zeigt sich, dass der wesentliche Teil des VPD-Rückstandes aus Silicium besteht.

Kapitel 7

Zusammenfassung

In der Halbleiterindustrie führen in der Massenproduktion von Mikroelektronik-Bauelementen bereits geringfügige Mengen an metallischen Verunreinigungen zu einer erheblichen Verminderung der Ausbeuten und setzen die Zuverlässigkeit der Bauelemente drastisch herab. Deshalb müssen nicht nur die als Ausgangsmaterial verwendeten Siliciumscheiben bezüglich des Kontaminationsgrades durch Fremdatome höchsten Ansprüchen genügen, sondern auch die einzelnen Fertigungsschritte für die Produktion von elektronischen Bauelementen.

Für die Detektion der Oberflächenverunreinigungen kommt in der Halbleiterindustrie die Totalreflexions-Röntgenfluoreszenz-Spektrometrie (TXRF) mit einer Empfindlichkeit von 10^{10} Atomen/cm² zum Einsatz. Mittlerweile liegen die Anforderungen deutlich unterhalb dieser Nachweisgrenze.

Durch Anwendung des Aufkonzentrierungsverfahrens VPD (Vapour-Phase-Decomposition) in Kombination mit etablierten Analysemethoden wie TXRF oder GF-AAS (Graphitrohr-Atom-Absorptions-Spektrometrie) können die in der Halbleiterindustrie notwendigen Nachweisgrenzen zur Detektion der Metalloberflächenbelegungen erreicht werden. VPD ist ein Verfahren, das thermische, chemische oder native Oxide auf Siliciumscheiben durch HF-Dampfätzt. Metallische Verunreinigungen, die sich auf oder in der Oxidschicht befinden, können anschließend durch Abscannen der hydrophoben Oberfläche mit einem Tropfen eingesammelt werden.

Zwei wichtige Begriffe, die unmittelbar im Zusammenhang mit dem VPD-Verfahren stehen, sind die Einsammelrate (Collecting Efficiency CE) und die Wiederfindungsrate (Recovery Rate RR) des Analyten. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Bestimmung der beiden Größen am Beispiel des Mangans und des Eisens. Dabei spielt die Frage nach der Zuverlässigkeit und Reproduzierbarkeit der verwendeten Analysemethoden eine wichtige Rolle. Inwiefern beeinträchtigt das Silicium, das aus der SiO₂-Schicht in Lösung geht und nach einem Trocknungsprozess im Rückstand verbleibt, die mittels TXRF erhaltenen Wiederfindungsraten des Analyten. Da die Antworten auf diese Fragen nur in Verbindung mit anderen Analyseverfahren gefunden werden konnten, kamen neben TXRF, GF-AAS und Photometrie auch radiochemische Methoden zum Einsatz.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde zunächst das Adsorptionsverhalten des Mangans auf der Silicium(100)-Oberfläche in verdünnter ammoniakalischer Wasserstoffperoxid-Lösung (SC1) untersucht. Zwischen der Mangan-Konzentration in der SC1-Lösung und der Oberflächenbelegung auf den Siliciumscheiben besteht ein deutlicher Zusammenhang. Mit zunehmender Konzentration in der Lösung steigen die mit TXRF ermittelten Oberflächenbelegungen an. Eine Sättigung der Manganbelegung war im untersuchten Konzentrationsbereich nicht nachweisbar. XPS-Spektren zufolge handelt es sich bei der adsorbierten Mn-Spezies um Mn(III)- und/oder Mn(IV)-Oxide.

Winkelabhängige TXRF-Untersuchungen dokumentieren die Filmeigenschaften der Mn-Kontaminationen der aus SC1-Lösungen präparierten Siliciumscheiben. Erst ab hohen Mangankonzentrationen von 15 ppmw im SC1-Bad sinkt der Filmanteil der Adsorption auf

42 %. Auch die aus wässrigen sauren Mn-Lösungen kontaminierten Proben zeigen überwiegend einen filmartigen Charakter der Metalladsorption.

VPD-TXRF Analysen wurden zunächst mit SC1 behandelten Siliciumscheiben durchgeführt, deren Mn-Oberflächenbelegungen im Bereich von $1\text{--}10 \times 10^{12}$ Atomen/cm² lagen. Die ermittelten Mn-TRR-Werte (TRR (totale Wiederfindungsrate) = CE X RR) zeigten deutliche Differenzen zum Maximalwert von 1 und dehnten sich über einen Bereich von 0,55–0,68 aus. Durch den Vergleich mit AAS und TXRF (Gerät EXTRA IIA) konnten die Ursachen für die Minderbefunde der TRR-Werte u.a. auf die direkten TXRF-Messungen (Gerät 8010) zurückgeführt werden, welche die Mn-Ausgangsbelegungen um etwa 20 % überbewerten. Wie sich herausstellte, führt die Quantifizierung von filmartigen Oberflächenbelegungen mit Hilfe eines externen Partikelstandards zu einer Überbewertung der Kontamination. Diese Feststellung wird durch den Vergleich zwischen TXRF 8010 und radiochemischen Messmethoden untermauert. Generell kann es bei der Quantifizierung der Oberflächenbelegungen mittels TXRF 8010 zu ‚Fehlinterpretationen‘ kommen, wenn der Analyt und der Standard ein unterschiedliches Fluoreszenzverhalten in Abhängigkeit des Einfallswinkels aufweisen. Es kommt dadurch zu einer Unterbewertung von partikelartigen Mangan- und Eisenkontaminationen, die nach eigenen Einschätzungen 10 % betragen kann. Weiterhin dokumentieren die Mn-TRR-Werte deutlich die Unterschiede zwischen externer und interner TXRF-8010 Kalibrierung. Die Differenzen der TRR-Werte von durchschnittlich 0,35 ergeben sich aus der verminderten Fluoreszenzstrahlung des internen Standards Rubidium. Die aus den TXRF-Spektren entnommenen Netto-counts des Rubidiums liegen deutlich unterhalb des Erwartungswertes der 1 ng entsprechenden Menge.

Die TRR-Werte des Mangans von TXRF (Gerät EXTRA IIA) und AAS liefern vergleichbare und vor allem reproduzierbare Ergebnisse. Die Übereinstimmung der Ergebnisse zeigt deutlich, dass die beiden Analysemethoden als Vergleichsmethoden zu TXRF 8010 geeignet sind. Die Zuverlässigkeit der beiden Methoden dokumentiert sich auch in den übereinstimmenden Ergebnissen der Mn- und Fe-Wiederfindungsraten. Für diesen Vergleich wurden unterschiedlich konzentrierte Mn- und Fe-Lösungen in verschiedenen Matrices angesetzt. Die im Vergleich zu AAS und TXRF EXTRA IIA niedrigeren Wiederfindungsraten von TXRF 8010 sind u.a. auf die Kalibrierung mit dem 1 ng Ni-Standard zurückzuführen. Weiterhin konnte festgestellt werden, dass die TXRF-Messungen der in Siliciummatrix vorliegenden Mn- und Eisenproben noch deutlichere Minderbefunde aufweisen. Die Ursachen dafür sind Streueffekte, die durch die Siliciummatrix im Rückstand hervorgerufen werden (s.u.).

Wie aus den radioaktiven Tracer-Experimenten hervorgeht, kann der überwiegende Teil der Gesamtkontamination des Mangans und des Eisens auf der Siliciumscheibe durch den ersten Abrollvorgang eingesammelt werden. Anhand der Mangan- und Eisenmengen, die im ersten DSE-Tropfen mittels γ -Messung detektiert werden, errechnen sich die durchschnittlichen Collecting Efficiencies von Mangan und Eisen zu 96,5 bzw. 98,5 %. Die Einsammelraten sind in dem untersuchten Konzentrationsbereich unabhängig von der Ausgangsbelegung.

Collecting Efficiencies können auch ohne Kenntnis der Ausgangsbelegung bestimmt werden, wenn die Gesamtmenge der Kontamination durch die Analyse der VPD-Rückstände und der Restbelegung auf der Siliciumscheibe ermittelt wird. Die Bestimmung der Collecting Efficiency nach dieser Methode ist sinnvoll, da eine fehlerhafte Analyse der Ausgangsbelegung - wie am Beispiel der direkten TXRF-Messung gezeigt - zu ‚verfälschten‘ Resultaten führt. Die Anwendbarkeit beschränkt sich jedoch nur auf nichtflüchtige Analyten.

Im Vergleich zur γ -Analyse zeigen die Mn-Wiederfindungsraten von TXRF 8010 deutliche Minderbefunde. Auch in diesem Beispiel liegen die Ursachen für die Unstimmigkeiten u.a. in der Kalibrierung durch den 1 ng Ni-Standard begründet. Beim Eisen deutet sich ein konzentrationsabhängiger Trend an. Die höchsten Fe-Wiederfindungsraten erhält man von den Proben mit den niedrigsten Ausgangsbelegungen. Ein Erklärungsansatz beruht auf der Annahme, dass hohe Konzentrationen an Kationen ($>10^{15}$ Fe-Atome pro Siliciumscheibe) die Verflüchtigung des Siliciums als SiF_4 verstärkt unterbinden und somit zu einer massiven Siliciummatrix im VPD-Rückstand führen. Daraus resultieren Streueffekte durch die Matrix, die ein vermindertes Fluoreszenzsignal des Analyten zur Folge haben. VPD-Experimente an SC1-gereinigten Siliciumscheiben belegen, dass der eingetrocknete Rückstand im Wesentlichen aus Silicium besteht. Die Summe der Metallverunreinigungen der SC1-gereinigten Proben liegt deutlich unterhalb 10^{15} Atomen pro Siliciumscheibe.

Wie am Beispiel des Mangans und des Eisens gezeigt werden konnte, liegt die Zuverlässigkeit des VPD-Verfahrens in den hohen und vor allem reproduzierbaren Einsammelraten. Die festgestellten Differenzen der TRR-Ergebnisse sind ausschließlich auf die unterschiedlichen Wiederfindungsraten der eingesetzten Analysemethoden zurückzuführen.

Radiochemische Messmethoden wurden bis auf wenige Ausnahmen für derartige Untersuchungen noch nicht angewendet. Die übereinstimmenden Ergebnisse mit den etablierten Analysemethoden und die hohe Empfindlichkeit der β - und γ -Analyse zeigen ihr Potenzial als Ergänzungsmethode auf diesem Anwendungsgebiet.

Die chemischen Wechselwirkungen zwischen Flusssäure und der SiO_2 -Schicht während des Ätzprozesses im VPD-Reaktor sind abhängig von der relativen Luftfeuchtigkeit. Anhand der Siliciummengen, die nach dem Ätzprozess mit Hilfe unterschiedlicher DSE-Lösungen eingesammelt wurden, konnten viele neue Informationen erarbeitet werden. Das entwickelte qualitative Modell beschreibt in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchtigkeit, in welcher Phase (fest/flüssig/gasförmig) das aus der SiO_2 -Schicht geätzte Silicium vorliegt.

Anhang

A TXRF 8010

ATOMIKA (Oberschleißheim)

Anregungsstrahlung: Mo_{Kα}
Röhrenleistung: 50 kV, 40 mA
Einfallswinkel: 1,3 mrad bei Standardmessungen, 0,5 mrad und 1,3 mrad bei Film- und Partikel-Messungen
Messzeit/Punkt: 300 s
Standard: 1ng Ni-droplet (extern) oder Rubidium (intern)

B TXRF EXTRA IIA

ATOMIKA (Oberschleißheim)

Anregungsstrahlung: Mo_{Kα}
Röhrenleistung: 50 kV, 40 mA, automatische Totzeitregelung
Einfallswinkel: 1,3 mrad
Messzeit/Punkt: 1000 s
interner Standard: Rubidium

C β-Detektor

Proportionalzähler
Berthold
LB 770 10 Channel low-level-counter
Messgas: P10 Methan/Argon

D γ-Detektion

Germanium-Lithium Detektor (GeLi)
Ortec
Software: Canberra MCA/ View/Control V 1.4

E AFM

Gerät: Mikroskop der Firma Park Scientific Instruments
Autoprobe 5
Messungen: Kontakt-Modus
Spitze: Silicium
Messgeschwindigkeit: 0,8-1,5 Zeilen s⁻¹

F PHOTOMETER

Gerät: SQ 118 der Fa. Merck
Lichtquelle: Wolfram-Halogen-Lampe
Wellenlänge: 820 nm
Präzision/Richtigkeit: < 0,5 % / < 1 % bei E = 1
Photometr. Auflösung: E = 0,001
Nachweis von Silicium (Spectroquant 1.14794. Fa. Merck):
(Arbeitsgang: Farbreaktion von reduzierter β -Siliciummolybdänsäure)

- a) Probennahme, Zugabe von Borsäure, Verdünnung auf 2,1 ml
- b) Zugabe von schwefelsaurer Ammoniumheptamolybdatlösung
(Reagenz Si-1A, 2 Tropfen, mischen, 5 min. stehen lassen)
→ Bildung der gelben β -Siliciummolybdänsäure
- c) Zugabe von Weinsäure
(Reagenz Si-2A, 2 Tropfen, mischen, 3 min. stehen lassen)
→ Zerstörung analoger, potentiell vorliegender Phosphorverbindungen
- d) Zugabe von Photo-Rex/Bisulfit-Gemisch
(Reagenz Si-3A, 6 Tropfen, mischen, 3 min. stehen lassen)
→ Teilreduktion zu β -Siliciummolybdänblau
- e) Messung

G Definition der RMS-Rauhigkeit (Rout-Mean-Square):

Die RMS-Rauhigkeit enthält im Gegensatz zur mittleren Rauhigkeit quadratische Terme. Hierdurch werden Höhenunterschiede stärker gewichtet und die RMS-Rauhigkeit fällt infolgedessen höher aus als die mittlere Rauhigkeit.

$$R_{\text{RMS}} = \left(\sum_{n=1}^N (z_n - z)^2 / N - 1 \right)^{1/2} \quad R_{\text{ave}} = \sum_{n=1}^N |z_n - z| / N$$

(z_n , Höhenkoordinate; z , mittlere Höhe; N , Anzahl der Messpunkte)

H Karl-Fischer Bestimmung

Gerät: Metrohm 701 KF Titrino
Reagenz: Hydranal-Titrant 5, 34801 Riedel de Haen
Ofen (Büchl): 150°C
Extraktionszeit: 15 min
 N_2 -Durchfluß: 130 mL/min

I Photometrische Si-Bestimmung (Gleichung für Oxiddicken-Berechnung)

$$t_{\text{Ox}} [\text{\AA}] = \Delta m / (a \times \rho_{\text{SiO}_2} \times A) = [\text{Si}] \times V_{\text{etch}} / (a \times \rho_{\text{SiO}_2} \times A) \\ = 0,097 \times [\text{Si}] \times V_{\text{etch}} / A$$

([Si], photometrisch ermittelte Si-Konzentration im Ätztropfen (ppm bzw. mg/L); V, Volumen des verbliebenen Ätztropfens (μl); a, Si-Anteil in der SiO₂-Schicht: ~ 0,47; ρ_{SiO₂}, 2,20 g/cm³ [127, 135]; A, Waferfläche (176 cm²))

J Umrechnung der mit EXTRA IIa und AAS ermittelten absoluten Elementmengen im Oxid in Atome/cm²:

Mittels AAS erhält man die Elementkonzentration von Mn, Fe oder Si in ppb bzw. μg/L. Diese wurden zunächst in Absolutmengen umgerechnet und anschließend in die nachfolgende Gleichung eingesetzt.

$$\text{Atome/cm}^2 = (N_A \times B / A_{\text{Element}}) / A$$

(N_A, Avogadrosche Zahl 6,022 x 10²³ Atome; B, mit EXTRA IIa oder AAS ermittelte absolute Elementmenge im Oxid (ng); A_{Element}, Atommasse Fe (55,85 g), Mn (54,94 g), Si (28,09 g); A, Waferfläche 150 mm (176 cm²))

K Berechnung der Siliciummenge aus der ermittelten Oxiddicke (Kap. 6.1.2).

$$\text{Si-Menge im 0,7 nm Oxid [Atome/176cm}^2] = 0,7 \times 4,75 \text{ E14} \times 176 / 0,23$$

0,7 [nm]: Oxiddicke nach SC1-Reinigung mit 8 ppmw Dequest; 4,75 E14 Si-Atome: Siliciummenge/cm² in einer Monolage SiO₂ auf (100) Si; 176 cm²: abgerollte Fläche einer 150 mm Scheibe; 0,23 nm: Schichtdicke einer Monolage SiO₂ [36].

Für die Berechnung der Siliciummenge/cm² in einer Monolage SiO₂ wurde eine Dichte von 2,2g/cm³ verwendet. Der Si-Anteil in der SiO₂-Schicht beträgt 0,47.

L AAS

Perkin Elmer

Typ: AAS 1100B-HGA 700

M Temperaturprogramm der Graphitrohr-AAS-Messungen für Mangan und Silicium

Schritt-nummer	Ofen-Temperatur [°C]	Anstieg [s]	Halten [s]	Interner Gasstrom [cm ³ /h]
1	90	5	20	300
2	120	15	10	300
3	500	10	10	300
4	800	10	10	300
5	1000	10	20	300
6	2000	0	3	0
7	2650	1	5	300

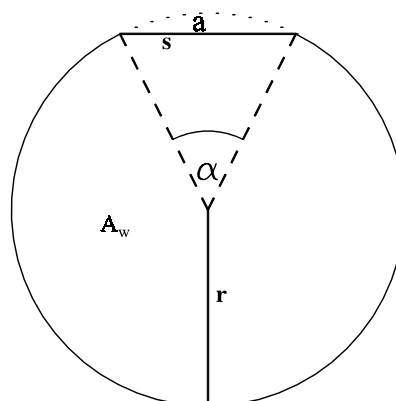
Temperaturprogramm der Graphitrohr-AAS-Messungen für Mangan.

Schritt-nummer	Ofen-Temperatur [°C]	Anstieg [s]	Halten [s]	Interner Gasstrom [cm ³ /h]
1	80	5	20	300
2	120	15	10	300
3	200	10	10	300
4	600	10	10	300
5	1350	25	30	300
6	2650	0	4	0
7	2650	1	5	300

Temperaturprogramm der Graphitrohr-AAS-Messungen für Silicium.

N Bestimmung der Oberfläche von Waferbruchstücken über deren Gewicht

Zur Berechnung der Oberfläche von Waferbruchstücken musste zunächst die Fläche der gesamten Wafer ermittelt werden. Dazu wurden die Scheiben nach der SC1-Reinigung einzeln gewogen und so die durchschnittliche Masse errechnet. Anschließend erfolgte die Flächenberechnung der Wafer nach folgender Formel:



$$A_W = A - a$$

$$A = r^2 \pi$$

$$a = 1/2 r^2 (\text{arc } \alpha - \sin \alpha)$$

$$\alpha = 2 \sin^{-1} (s/2r)$$

A_W - Oberfläche einer Siliciumscheibe

A – Kreisfläche

a - Fläche des Kreissegments

r - halber Durchmesser des Wafers

α - Öffnungswinkel des Kreissektors

s - Sekantenlänge des 'Flats'

Aus dem Verhältnis der Fläche zur Masse konnte dadurch eine Konstante ermittelt werden, die eine einfache Umrechnung ermöglichte:

$$A = m k$$

A: Oberfläche des Waferbruchstücks

k: Konstante [cm²/g]

m: Masse des Waferbruchstücks

O Berechnung der Siliciummenge mittels Anzahl und Größe der Partikel (Abb. 6.17)

Um das Volumen der Partikel mittels nachfolgender Gleichung berechnen zu können, wurden folgende Annahmen getroffen.

Die mittels AFM dokumentierten Partikel auf der Siliciumoberfläche haben die Form einer Kugelkappe.

Aus dem geringsten und dem maximalen Partikeldurchmesser von ca. 4 bzw. 33 nm ergibt sich der durchschnittliche Durchmesser zu 18,5 nm. Die gleiche Vorgehensweise führt zu einer durchschnittlichen Partikelhöhe von 4,5 nm.

$$V = h^2 (3r-h) \frac{\pi}{3}$$

*V, Volumen der Partikel [nm³]; h, durchschnittliche Partikelhöhe: 4,5 nm;
r, durchschnittlicher Partikelradius: 9,25 nm; π = 3,14*

Das durchschnittliche Partikelvolumen V berechnet sich zu 493 nm³. Unter Berücksichtigung der Partikeldichte von ca. 100/μm² folgt daraus ein Partikelvolumen von 49300 nm³ pro Flächeneinheit μm². Bezogen auf die Fläche einer 150 mm Siliciumscheibe, ergibt sich ein Wert von 8,68 x 10¹⁴ nm³/176 cm².

Wie schon in Kapitel 6.2 erwähnt, ergibt sich die Stöchiometrie $H_{1.4}SiO_{2.7}$ der ausgefallenen Polykieselsäuren aus der Annahme, dass Ketten $(H_2SiO_3)_x$ -, Band $(H_6Si_4O_{11})_x$ - und schichtförmige $(H_2Si_2O_5)_x$ Kieselensäuren zu gleichen Teilen in den Partikeln vorliegen.

Unter Berücksichtigung der Dichte des amorphen Siliciumdioxids von $2,2\text{g/cm}^3$ und der Stöchiometrie der Kieselensäure berechnet sich der Siliciumgehalt zu $7,04 \times 10^{21}$ Atomen/ cm^3 . Mit Hilfe der vorliegenden Daten kann die Siliciummenge X in der folgenden Gleichung mittels Dreisatz berechnet werden. In der nachfolgenden Gleichung wird cm^3 durch 10^{21}nm^3 ersetzt.

$$X = \frac{7,04 \times 10^{21} \times 8,68 \times 10^{14} [\text{nm}^3]}{10^{21} [\text{nm}^3]}$$

Aus der Gleichung ergibt sich eine Siliciummenge von $6,11 \times 10^{15}$ Atomen.

P Reinigung der Proben

Die Reinigung der Siliciumscheiben wurde folgendermaßen durchgeführt.

- A) HF-Dip (5 %ig), 20 s
- B) H_2O -Dip, 60 s
- C) SC1+Komplexbildner (Dequest 2060s, Fa. Monsanto), $70-75^\circ\text{C}$, 10 min
- D) H_2O -Spülung, H_2O -Dip, 60 s
- E) H_2O -Spülung bei rotierender Waferschleuder
- F) Trockenschleudern, 60 s

Dequest: Diethylentriaminpenta-(methylphosphonsäure)

Das SC1-Reinigungsbad besteht aus den Komponenten $NH_4OH/H_2O_2/H_2O$ und wurde in der vorliegenden Arbeit ausschließlich im Volumenverhältnis 1:4:20 eingesetzt. Die Reinigungslösung enthielt 2 bzw. 8 ppmw (Kap. 6) Dequest.

Literaturverzeichnis

- [1] Chemie-Grundlage der Mikroelektronik 1994
Textheft 18
Fonds der chemischen Industrie
- [2] B.O. Kolbesen
Defect Aspects of Advanced Device Technologies
Crucial Issues in Semiconductor Materials and Processing Technologies
S. Coffa et al. (eds.) : Kluwer Academic Publishers, 3 (1992)
- [3] W. Bergholz
Metallic Impurities in Si-Processing
Conf. and Proceedings: "Silicon Ultra Clean Processing", Oxford UK (Sept. 1991)
- [4] T. Ohmi, T. Imaoka, I. Sugiyama, T. Kezuka
J. Electrochem. Soc. 139, 3317 (1992)
- [5] Wacker-Chemitronic
Wegbereiter der Reinsttechnologie
Erfolge, Leistungen, Perspektiven
Herausgeber Wacker Chemie GmbH, München (1994)
- [6] L. Fabry, S. Pahlke, L. Kotz, P. Wobrauschek, C. Strelt
Fresenius J. Anal. Chem. 363, 98 (1999)
- [7] T. Shiraiwa, N. Fujino, S. Sumita, Y. Tanizoe
Semiconductor Fabrication: Technology and Metrology, ASTM STP 990,
D. C. Gupta (ed.),
American Society for Testing and Materials, p. 314 (1989)
- [8] C. Neumann, P. Eichinger
Spectrochimica Acta 46b, 1369 (1991)
- [9] P. Eichinger
Proc. ECS Vol. 90-11, 227 (1990)
- [10] A. Shimazaki, H. Hiratsuka, Y. Matsushita, S. Yoshii
Extended Abstract, Proc. 16th Conf. on Solid State Devices and Materials, Kobe, 281 (1984)
- [11] A. Huber, H.J. Rath, P. Eichinger, Th. Bauer, L. Kotz, R. Staudigl in
Diagnostic Techniques for Semiconductor Materials and Devices, T. J. Shaffner, D. I.
Schroder (eds.)
Proc. ECS PV 88-20, 109 (1988)

- [12] A. Shimazaki in
Defects in Silicon II, W. M. Bullis, U. Gosele, F. Shimura (eds.)
Proc. ECS PV 91-9, 47 (1991)
- [13] R.S. Hockett
Adv. X-Ray Anal. 37, 565 (1994)
- [14] R.S. Hockett
Extended Abstract, ECS PV 92-2, 497 (1992)
- [15] S. Pahlke, L. Kotz, T. Ehmann, P. Eichinger, A. Huber
Proc. ECS PV 98-1, 1524 (1998)
- [16] L. Fabry, S. Pahlke, L. Kotz
Application of TXRF in Silicon Wafer Manufacturing
Proceedings of Altech '95
Symposium on Analytical Techniques for Semiconductor Materials and Process
Characterization II
- [17] I. Rink, R. Girisch
Proc. of the Third International Symposium on UCPSS (1996), M. Heyns, M. Meuris, P.
Mertens (eds.), Acco Leuven
Proc. UCPSS 3, 45 (1996)
- [18] I. Rink et al.
Spectrochimica Acta Part B 56, 2283 (2001)
- [19] S. Metz, G. Kilian, G. Mainka, C. Angelkort, C. Rittmeyer, H. Stelter, A. Fester, B. O.
Kolbesen in
„Crystalline Defects and Contamination: Their Impact and Control in Device Manufacturing
II“; B. O. Kolbesen, C. Claeys, P. Stallhofer, F. Tardif (eds.)
ECS PV 97-22, 458 (1997)
- [20] S. Metz, G. Kilian, H. Stelter, C. Rittmeyer, A. Fester, B. O. Kolbesen
ECS Extended Abstract No 497, 98-1 (1998) San Diego
- [21] J. Wang, M. Balazs, P. Pianetta, K. Baur, S. Brennan
Solid State Phenomena Vols. 76-77, 75 (2001)
- [22] R.S. Hockett
Advances in X-Ray Chemical Analysis, Japan, Vol. 26s, 79 (1995)
- [23] C. Neumann, P. Eichinger
Spectrochimica Acta 46B, 1369 (1991)
- [24] Y. Mori, K. Uemura, M. Yamagami, T. Yamada
Spectrochimica Acta Part B 56, 2293 (2001)

- [25] K. Yakushiji, S. Ohkawa, A. Yoshinaga, J. Harada.
Advances in X-Ray Chemical Analysis, Japan, Vol. 26s, 73 (1995)
- [26] S. De Gendt et al.
Solid State Phenomena Vols. 65-66, 93 (1999)
- [27] Y. Mori, K. Kubota, K. Shimanoe, T. Sakon
Analytical Sciences Vol. 14, 275 (1998)
- [28] W. Bergholz, G. Zoth, F. Gelsdorf, B. O. Kolbesen in
Defects in Silicon II, W.M. Bullis, F. Shimura, U. Gösele (eds.)
Proc. ECS PV 91-9, 21 (1991)
- [29] W. Rieger in
Crystalline Defects and Contamination - Their Impact and Control in Device Manufacturing,
B.O. Kolbesen, P. Stallhofer, C. Claeys, F. Tardif (eds.)
Proc. ECS PV 93-15, 103 (1993)
- [30] W. Bergholz, D. Landsmann, P. Schauburger, B. Schoepperl in
Crystalline Defects and Contamination - Their Impact and Control in Device Manufacturing,
B.O. Kolbesen, P. Stallhofer, C. Claeys, F. Tardif (eds.),
Proc. ECS PV 93-15, 69 (1993)
- [31] N. Streckfuß, L. Frey, G. Zielonka, F. Kroninger, C. Ryzlewicz, H. Rysse
Fresenius J. Anal. Chem. 343, 765 (1992)
- [32] T. Ohmi, T. Imaoka, I. Sugiyama, T. Kezuka
J. Electrochem. Soc. 139, 3317 (1992)
- [33] W. Bergholz, G. Zoth, H. Wendt, S. Sauter, G. Asam
Siemens Forschungs- und Entwicklungsbericht Bd. 16, Springer Verlag, 241 (1987)
- [34] G. Zoth, W. Bergholz in
Diagnostic Techniques for Semiconductor Materials and Devices, J.L. Benton, G.N.
Maracas, P. Rai-Choudhury (eds.)
Proc. ECS PV 92-2, 88 (1992)
- [35] L. Fabry, S. Pahlke, L. Kotz, G. Tölg
Fresenius J. Anal. Chem. 349, 260 (1994)
- [36] M. Börner
Zur Beeinflussung der Oxidation von Silicium (100)-Oberflächen durch die Kontamination mit
dem 3d-Metall Kupfer, Dissertation, Universität Frankfurt am Main (1998)
- [37] D. Lévy, P. Patruno, L. Mouche, F. Tardif in
Proc. UCPSS '94, M. Heyns (ed.) Acco Leuven/Amersfort (1994)

- [38] E. Hsu, H. G. Parks, R. Craigin, S. Tomooka, J. S. Ramberg, R. K. Lowry
J. Electrochem. Soc. 139, 3659 (1992)
- [39] L. Mouche, F. Tardif, J. Derrien
J. Electrochem. Soc. 142, 2395 (1995)
- [40] R.S. Hockett
High Sensitivity Characterization of Contamination on Silicon Surfaces using TXRF
IES Proceedings, Institute of Environment Sciences, Las Vegas 1993, p. 432
- [41] G. Vereecke et al.
Spectrochimica Acta Part B 56, 2321 (2001)
- [42] D. M. Knotter, T. J. J. Denteneer
J. Electrochem. Soc. 148, 43 (2001)
- [43] M. Grundner, H. Jacob
Appl. Phys. A 39, 73 (1986)
- [44] D.E. Sauer, E. M. Stuve
ECS, Extended Abstract PV 94-1, 110 (1994)
- [45] K. Ljungberg, Y. Bäcklund, A. Söderbärg, M. Bergh, M.O. Anderson, S. Bengtsson
J. Electrochem. Soc. 142, 1297 (1995)
- [46] N. Hirashita, M. Kinoshita, I. Aikawa, T. Ajioka in
Semiconductor Silicon 1990, H.R. Huff, K.G. Barraclough, J. Chikawa (eds.),
ECS PV 90-7, 313 (1990)
- [47] T Shimono, M. Tsuji
Proc. 1st Workshop on ULSI Ultra Clean Technology, pp. 49-72,
Tokyo (1989)
- [48] D. Gräf, M. Grundner, R. Schulz
J. Vac. Technol. A7, 808 (1989)
- [49] Lee M. Loewenstein, Paul W. Mertens
J. Electrochem. Soc. 145, 2841 (1998)
- [50] Lee M. Loewenstein, F. Charpin, Paul W. Mertens
J. Electrochem. Soc. 146, 719 (1999)
- [51] H. Bender, S. Verhaverbeke, M.M. Heyns
J. Electrochem. Soc. 141, 3128 (1994)

- [52] R. Klockenkämper
Total-Reflection X-Ray Fluorescence Analysis
Vol. 140 in Chemical Analysis: A Series of Monographs on Analytical Chemistry and its Application; J.D. Winefordner, Series Editor Wiley Interscience Publication (1997)
- [53] A. Prange, H. Schwenke
Adv. X-Ray Anal.35, 899 (1992)
- [54] Rony E. Ayala Jiménez
Spectrochimica Acta Part B 56, 2331 (2001)
- [55] J. Knoth, H. Schwenke, U. Weisbrod
Spectrochimica Acta Part B 44, 477 (1989)
- [56] R. Klockenkämper, J. Knoth, A. Prange, H. Schwenke
Analytical Chemistry, Vol. 64, 1115 (1992)
- [57] N. Streckfuß
Charakterisierung von Siliciumoberflächen mittels Röntgenfluoreszenzanalyse unter Totalreflexionsbedingungen, Erlanger Berichte Mikroelektronik, H. Rysel (Herausgeber)
Shaker Verlag Band 3/95, Aachen (1995)
- [58] K.H. Lieser
Einführung in die Kernchemie
VCH-Verlagsgesellschaft Weinheim (1969)
- [59] W. Seelmann-Eggebert et al.
Nuklidkarte
Kernforschungszentrum Karlsruhe
Gersbach und Sohn Verlag, München (1981)
- [60] Knut Bächmann
Messung radioaktiver Nuklide
VCH-Verlagsgesellschaft Weinheim (1969)
- [61] R. Ramachandran, P.K. Gupta
Analytica Chimica Acts 172, 307 (1995)
- [62] Q. Zini, P. L. Buldini, L. Morettini
Microchemical Journal 32, 148 (1985)
- [63] F.De Smedt et al.
J. Electrochem. Soc. 146, 1873 (1999)
- [64] A.B. Carlson, C.V. Banks
Analytical Chemistry Vol. 24, 472 (1952)

- [65] Bernhard Welz
Atomabsorptionsspektrometrie
3. Auflage Verlag Chemie (1983)
- [66] Georg Schwedt
Analytische Chemie
1. Auflage, Georg Thieme Verlag (1995)
- [67] D. Rugar, P. Hansma
Phys. Today 43, 23 (1990)
- [68] G. Binnig, C.F. Quate, C. Gerber
Phys. Rev. Lett. 56, 930 (1986)
- [69] T.R. Albrecht, C. F. Quate
J. Appl. Phys. 62, 2599 (1987)
- [70] J. Frommer
Angew. Chem. 104, 1325 (1992)
- [71] S.N. Magonov, M.-W. Whangbo
Surface Analysis with STM and AFM
VCH, Weinheim (1996)
- [72] W. Kern, D.A. Puotinen
RCA Review 31, 187 (1970)
- [73] W. Kern
J. Electrochem. Soc. 137, 1887 (1990)
- [74] S. Verhaverbeke, J. Parker
Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing V
J. Ruzyllo, R. E. Novak (eds.)
ECS PV 97-35, 184 (1997)
- [75] S. Verhaverbeke
Dielectric breakdown in thermally grown oxide layers-analysis, effects of contamination and cleaning strategy for defect reduction
Dissertation, Universität Leuven, Belgien (1993)
- [76] M. Meuris, S. Verhaverbeke, P.W. Mertens, M.M. Heyns, L. Hellemans, Y. Bruynseraede, A. Philipossian
Jpn. J. Appl. Phys. 31, L 1514 (1992)
- [77] M. Meuris, M.M. Heyns, P.W. Mertens, S. Verhaverbeke, A. Philipossian in Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing
J. Ruzyllo, R. E. Novak (eds.), ECS PV 92-1, 144 (1992)

- [78] A. Busnaina, I. Kashkoush, G.W. Gale
J. Electrochem. Soc. 142, 2812 (1995)
- [79] I. Kashkoush, E. Brause, R. Grant, R. Novak
Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing V
J. Ruzyllo, R. E. Novak (eds.)
ECS PV 97-35, 168 (1997)
- [80] M. Baeyens, W. Hub, B.O. Kolbesen, A.R. Martin, P.W. Mertens
Solid State Phenomena 65-66, 23 (1999)
- [81] T.M. Pan, T.F. Lei, T.S. Chao, M.C. Liaw, F.H. Ko, C.P. Lu
J. Electrochem. Soc. 148, 315 (2001)
- [82] H. Hourai et al
Jpn. J. Appl. Phys. 27, 2361 (1988)
- [83] Y. Mori, K. Shimanoe, T. Sakon
Anal. Sci. 11, 499 (1995)
- [84] Y. Mori, K. Shimanoe
Anal. Sci. 12, 141 (1996)
- [85] Y. Mori, K. Uemura
Anal. Sci. 16, 987 (2000)
- [86] R. Hölzl, K.-J. Range, L. Fabry, D. Huber
J. Electrochem. Soc. 146, 2245 (1999)
- [87] L. Fabry, S. Pahlke, L. Kotz, Y. Adachi, S. Furukawa
Advances in X-Ray Chemical Analysis, Japan, Vol. 26s, 19 (1995)
- [88] A. Prange, K. Kramer, U. Reus
Spectrochimica Acta Part B 46, 1385 (1991)
- [89] R. Klockenkämper, A. von Bohlen
J. Anal. Atomic Spectrometry, Vol. 7, 273 (1992)
- [90] H. Schwenke, J. Knoth
Advances in X-Ray Chemical Analysis, Japan, Vol. 26s, 137 (1995)
- [91] Y. Mori, K. Shimanoe, T. Sakon
Advances in X-Ray Chemical Analysis, Japan, Vol. 26s, 69 (1995)
- [92] Y. Mori, K. Uemura, K. Shimanoe, T. Sakon in
Semiconductor Silicon, H. R. Huff, W. Bergholz, K. Sumino (eds.)
ECS PV 94-10, 248 (1994)

- [93] Gayle Buhrer
Spectrochimica Acta Part B 54, 1399 (1999)
- [94] L.M. Loewenstein, P. W. Mertens
Solid State Phenomena Vols. 65-66, 1 (1999)
- [95] Holger Ochs
Wechselwirkungsprozesse des Übergangsmetalls Zink mit der Silicium (100)-Oberfläche
Dissertation, Frankfurt am Main (1996)
- [96] Y. Mori, K. Uemura, K. Shimanoe
J. Electrochem. Soc. 142, 3104 (1995)
- [97] P. Wobrauschek, H. Aiginger
Spectrochimica Acta Part B 35, 607 (1980)
- [98] L. Torcheux, B. Degraeve, A. Mayeux, M. Delamar
Surface and Interface Analysis 21, 192 (1994)
- [99] L. Fabry, S. Pahlke, L. Kotz, P. Wobrauschek, C. Strelli
Fresenius J. Anal. Chem. 363, 98 (1999)
- [100] H. Schwenke, P.A. Beaven, J. Knoth
Fresenius J. Anal. Chem. 365, 19 (1999)
- [101] W. Berneike
Spectrochimica Acta 48B, 269, (1993)
- [102] P. Rostam-Khani
Untersuchungen zu den Wechselwirkungen der Übergangsmetalle Cu, Ag, Au und Pt mit der Silicium-(100)-Oberfläche mit oberflächenanalytischen Methoden, Dissertation, Universität Frankfurt am Main (1999)
- [103] G.W. Gale, W. A. Syverson, J.A. Brigante
Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing V
J. Ruzyllo, R. E. Novak (eds.)
Proc. ECS PV 97-35, 31 (1997)
- [104] Kolorimetrie von reduzierter β -Silicomolybdänsäure
(Gebrauchsanleitung, Merck KGaA/Darmstadt)
- [105] J. Finster, R. Schulze
phys. stat. sol. 68, 505 (1981)
- [106] W. Huschka, D. Ross, M. Maier, E. Umbach
Vak. Tech. 38, 184 (1989)

- [107] R.C. Weast
CRC Handbook of Chemistry and Physics, 61nd ed.
CRC Press, Boca Raton, FL (1980-1981)
- [108] H. Reisinger, H. Oppolzer, W. Hönlein
Solid-State Electron. 35, 797 (1992)
- [109] Marc Boerner
interne Mitteilung (1999)
- [110] G. Kilian
Untersuchungen der Kontaminationsaspekte von Barium, Strontium, Iridium und Platin auf Silicium-(100)-Oberflächen (Im Hinblick auf die Integration ferroelektrischer Schichten in der Speichertechnologie), Dissertation, Universität Frankfurt am Main (2002)
- [111] Prof. Kolbesen
interne Mitteilung (2004)
- [112] F. Li, M.K. Balazs
Native Oxide Growth on Wafer Surface During Final Rinse
Semiconductor Pure Water and Chemicals Conference, p. 60 (2002)
- [113] T. Takahagi, I. Nagai, A. Ishitani, H. Kuroda, Y. Nagasawa
J. Appl. Phys. 64, 3516 (1988)
- [114] G. Mende, J. Finster, D. Flamm, D. Schulze
Surf. Sci. 128, 169 (1983)
- [115] P. A.M. van der Heide, M.J. Baan Hofman, H.J. Ronde
Etching of thin SiO₂-layers using wet HF gas
J. Vac. Technol. A7, 1719 (1989)
- [116] Norbert Junghans
Untersuchungen der Wechselwirkungen von Aluminium mit Siliciumoberflächen
Diplomarbeit, Frankfurt am Main (1998)
- [117] Hellen Stelter
interne Mitteilung
- [118] GeMeTec
interne Mitteilung
- [119] S. De Gendt, S. Arnauts, I. Rink, R. Wortelboer, J. Lerche, W. Boehme, A. Huber, L. Loewenstein, J. P. Gonchond
SUPRA, Esprit SEA Project
Final Project Report (1998-1999)

- [120] K. Fischer
Angew. Chemie 48, 394 (1935)
- [121] Ralph. K. Iler
The Chemistry of Silica, John Wiley & Sons, New York (1979)
- [122] Hollemann, Wiberg
Lehrbuch der Anorganischen Chemie 91.-100. Auflage
Walter de Gruyter, Berlin/New York (1985)
- [123] G.S. Higashi, Y.J. Chabal, G.W. Trucks, K. Raghavachari
Appl. Phys. Lett 56, 656 (1988)
- [124] P. McTigue, T.A. O' Donnell, B. Verity
Aust. J. Chem. 38, 1797 (1985)
- [125] S. Verhaverbeke, I. Teerlinck, C. Vinckier, G. Stevens, R. Cartuyvels,
M.M. Heyns
J. Electrochem. Soc. 141, 2852 (1994)
- [126] W. Kern
Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology
Noyes Publication, New Jersey (1993)
- [127] W. Hoffmeister, M. Zügel
Pergamon Press, Printed in Northern Ireland
International Journal of Applied Radiation and Isotopes Vol. 20, 139 (1969)
- [128] J. Bühler, F.-P. Steiner, H. Baltes
J. Micromech. Microeng. 7, R1 – R13 (1997)
- [129] J.J. Livingood, G.T. Seaborg
Radioactive Manganese Isotope
Phys. Rev. Vol. 54, 391 (1938)
- [130] N. Awaji et al.
Wavelength-dispersive TXRF with High Brilliance Undulator Radiation at Spring-8
Jpn. J. Appl. Phys. Vol 39, 1252 (2000)
- [131] A.A. Istratov, E.R. Weber
Physics of Copper in Silicon
J. Electrochem. Soc. 149, 21 (2002)
- [132] U. Weisbrod, R. Gutschke, J. Knoth, H. Schwenke
Appl. Phys. A 53, 449 (1991)

- [133] Final Working Draft, ISO 14706 (1997)
Surface chemical analysis-Measurement of surface elemental contamination on silicon wafers by total reflection X-ray fluorescence spectroscopy (TXRF)
- [134] A.C. Diebold, P. Maillot, M. Gordon, J. Baylis, J. Chacon, R. Witowski, H.F. Arlinghaus, J.A. Knapp, B.L. Doyle
J. Vac. Sci. Technol. A 10, 2945 (1992)
- [135] H. Schwenke, R. Gutschke, J. Knoth, M. Kock
Treatment of Roughness and Concentration Gradients in TXRF of Surfaces
Appl. Phys. A 54, 460 (1992)
- [136] H. Schwenke, W. Berneike, J. Knoth, U. Weisbrod
Adv. X-Ray Anal. 32, 105 (1989)
- [137] SEMI Doc. 2468B (1998)
Test method for the determination of residual surface contamination on silicon wafers by means Total Reflection X-ray Fluorescence Spectroscopy (TXRF)
- [138] H.J. Rath, R. Neunteufel
Chemical analysis techniques for the determination of metallic trace impurities in process liquids and on silicon surfaces
Proc. ECS PV 90-11, 335 (1990)
- [139] H.W. Nesbitt, D. Danerjee
American Mineralogist, Vol. 83, 305 (1998)
- [140] P. Gupta, S.H. Tan, Z. Pourmotamed, F. Cristobal, N. Oshiro, B. Mc Donald in
Contamination Control and Defect Reduction in Semiconductor Manufacturing III, D. N. Schmidt (ed.)
Proc. ECS PV 94-9, 200 (1994)
- [141] T. Takahagi, H. Sakaue, S. Shingubara
Adsorbed Water on a Silicon Wafer Exposed to Atmosphere
Jpn. J. Appl. Phys. Vol 40, 6198 (2001)
- [142] N. Yabumoto, H. Harada
Moisture Adsorption on Silicon Wafers
Tadahiro Ohmi (ed.), Ultraclean Technology Handbook, p. 869 (1993)
- [143] The International Technology Roadmap for Semiconductors
(2002 Update)
- [144] P. Raghu, N. Rana, C. Yim, E. Shero, F. Shadman
J. Electrochem. Soc. 150-10, F186 (2003)

[145] A. Prange, H. Schwenke
Adv. X-Ray Anal. 35, 899 (1992)

[146] M. Schmidt, P. Hoffmann, K.-H. Lieser
Fresenius Z. Anal. Chem. 328, 594 (1987)

[147] A. Prange, K. Kramer, U. Reus
Spectrochim. Acta 48b, 153 (1993)

[148] A. von Bohlen, R. Klockenkämper, G. Tölg, B. Wiecken
Fresenius Z. Anal. Chem. 331, 454 (1988)

[149] K. Günther, A. von Bohlen
Z. Lebensm. Unters. Forsch. 190, 331 (1990)

[150] B. Schneider
Spectrochim. Acta 44b, 519 (1989)

[151] GeMeTec
interner Bericht

LEBENS LAUF

Persönliche Daten

Vor- und Zuname:	Steffen Metz
Geburtsdatum und -ort:	25.09.1965, Frankfurt am Main
Staatsangehörigkeit:	deutsch
Familienstand:	ledig
Anschrift:	Tacitusstr. 19 60439 Frankfurt

Schulische Ausbildung

1971 - 1982	Peter-Petersen-Gesamtschule, Frankfurt
1982 - 1986	Elisabethengymnasium, Frankfurt

Studium und Promotion

10.1986 - 01.1995	Studium der Chemie Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt/ Main
06.1990	Vordiplom
01.1995	Hauptexamen, Diplomarbeit: Vergleichende Untersuchungen von Uran auf Siliciooberflächen mit radiochemischen Methoden und TXRF-Messungen
seit 01.1995	Promotion bei Herrn Prof. Dr. Kolbesen Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt/ Main
Titel der Dissertation	"Analytik von Kontaminationen auf Siliciooberflächen Möglichkeiten und Grenzen des VPD-Verfahrens"
11.1999	Abschluss der experimentellen Arbeiten zur Promotion

Beruflicher Werdegang

01.1995 - 04.2000: Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Assistent im AC Grundpraktikum, Doktorand an der Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt/ Main
Arbeitsschwerpunkte: Analytik (Radiochemie, TXRF, AAS in Kombination mit VPD (Vapour-Phase-Decomposition), Photometrie)

von 05.2000 bis 03.2003 Applikationschemiker bei der Gesellschaft für Messtechnik und Technologie mbH kurz GeMeTec, München, Sparte Halbleitertechnologie
Arbeitsschwerpunkte bei GeMeTec: Qualitätssicherung, Prozessentwicklung, Planung und Umsetzung von Projekten, Freigabe von Analysedaten an den Kunden, Entwicklung und Evaluierung von Oberflächenstandards zur TXRF-Analyse, Forschung und Entwicklung von Chemikalienlösungen für die Bearbeitung von Halbleitersubstraten, Kundentraining bei GeMeTec und vor Ort im In- und Ausland.

Weitere Kenntnisse/ Qualifikationen

- Grundkurs in Strahlenschutz, Institut für Radiochemie, TU München
- zweiwöchige Reinraumschulung und Praktikum bei IMEC, Belgien

Publikationen

- A. Fester, S. Metz, G. Mainka, C. Angelkort, A.R. Martin, H. Herrmann, B.O. Kolbesen in ALTECH 95 Analytical Techniques for Semiconductor Materials and Process Characterisation II B.O.Kolbesen, C. Claeys and P. Stallhofer (eds.), The Electrochem. Soc., PV 95-30 (1995) 228, Pennington, N. J.
- G. Mainka, S. Metz, A. Martin, A. Fester, P. Rostam-Khani, E. Schemmel, W. Berneike, B.O. Kolbesen, Adsorption Studies of Co-57, Ni-63 and U-238 on Silicon Wafers, Advances in X-Ray Chemical Analysis, Japan, Vol. 26s (1995)
- S. Metz, G. Kilian, G. Mainka, C. Angelkort, C. Rittmeyer, H. Stelter, A. Fester and B. O. Kolbesen, B.O. Kolbesen, VPD-DSE-Studies of Metal Impurities on Silicon. A Comparison of TXRF and Radiochemical Analysis: Their Impact and Control in Device Manufacturing II, B.O. Kolbesen, C. Claeys, P. Stallhofer and F. Tardif (eds), The Electrochem. Soc. PV **97-22**, (1997) 458, Pennington, N.J.
- M. Börner, S. Landau, S. Metz, B. O. Kolbesen, Influence of Copper on the Oxide Growth of Si, in: Crystalline Defects and Contamination: Their Impact and Control in Device Manufacturing II, B.O. Kolbesen, C. Claeys, P. Stallhofer and F. Tardif (eds), The Electrochem. Soc. PV **97-22**, (1997) 338, Pennington, N.J.
- S. Metz, B. O. Kolbesen, The Electrochem. Soc., Extended Abstract No 497, 98-1.

Meine akademischen Lehrer waren:

Prof. Dr. H. Bock, Prof. Dr. E. Egert, Prof. Dr. J. Engels, Prof. Dr. D. Fenske,
Priv. Doz. K.H. Gericke, Prof. Dr. M. Göbel, Prof. Dr. K. Hensen, Prof. Dr. H. Heydtmann,
Prof. Dr. H. Kessler, Prof. Dr. K.-H. König, Prof. Dr. G. Kohlmaier, Prof. Dr. B.O. Kolbesen,
Prof. Dr. G. Lambrecht, Prof. Dr. W. Martienssen, Prof. Dr. Dr. E. Mutschler,
Prof. Dr. G. Quinkert, Prof. Dr. Rehm, Prof. Dr. P. Rosmus, Prof. Dr. A. Schaarschmidt,
Prof. Dr. R. Schlögl, Prof. Dr. W. Sterzel

Eidesstattliche Versicherung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorgelegte Dissertation über

Analytik von Kontaminationen auf Siliciumoberflächen
Möglichkeiten und Grenzen des VPD-Verfahrens

selbständig angefertigt und mich anderer Hilfsmittel als der in ihr angegebenen nicht bedient habe, insbesondere, dass aus Schriften Entlehnungen, soweit sie in der Dissertation nicht ausdrücklich als solche mit Angabe der betreffenden Schrift bezeichnet sind, nicht stattgefunden haben.

Frankfurt am Main, den 23.04.2004